D. SIVOUKHINE

COURS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE

2 THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

ÉDITIONS MIR

Д. В. СИВУХИН

ОБЩИЙ КУРС ФИЗИКИ

ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА

D. SIVOUKHINE

COURS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE

Tome II

THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

ÉDITIONS MIR · MOSCOU

Traduit du russe
par SERGUEÏ MEDVÉDEV

На французском языке

© Издательство «Наука». Главная редакция физико-математической литературы, 1975
© Traduction Française Editions Mir, 1982

AVANT-PROPOS

Le deuxième volume du Cours de physique générale est, tout comme le premier volume, le développement d'un cours de conférences lu par l'auteur pendant de nombreuses années aux étudiants de l'Institut de physique technique de Moscou. Aussi tout ce que nous avons dit dans l'avant-propos du premier volume concerne également le présent volume. Notons que la gamme des questions traitées est ici plus étendue que dans le cours oral normalement dispensé aux étudiants; l'exposé reste cependant parfaitement accessible aux étudiants de la première année d'écoles supérieures et s'adresse aussi à tous ceux qui désirent s'initier à la physique, ainsi qu'aux enseignants du secondaire. Nous n'y avons pas inclus plusieurs questions de physique moléculaire, notamment celles concernant la physique du solide, car les étudiants ne pourraient les assimiler à cette première étape de l'enseignement. Ces questions seront traitées plus tard.

Ce cours ne prétend nullement à être exhaustif, car l'enseignement de la Physique doit tendre surtout à inculquer aux étudiants l'aptitude à poser et à résoudre les problèmes de physique. C'est pour cela que chaque question abordée est traitée en détail afin de bien mettre en évidence tous ses aspects.

Nous tenons à adresser nos remerciements aux académiciens V. L. Ginsburg et M. A. Léontovitch, ainsi qu'aux professeurs E. I. Rachba, Y. I. Chimanski et I. F. Yakovlev, qui se sont donné la peine de se pencher sur notre travail et nous ont fait des remarques pertinentes, ce qui a contribué grandement à améliorer cet ouvrage.

D. Sivoukhine

INTRODUCTION

1. La *thermodynamique* et la *physique moléculaire*, qui font l'objet du présent volume, étudient les transformations *macroscopiques* dans les corps, donc des phénomènes qui sont déterminés par d'énormes quantités d'atomes et de molécules qui y sont contenus. S'attachant à l'étude du même ensemble de phénomènes, la thermodynamique et la physique moléculaire utilisent des approches différentes.

La thermodynamique, qui est une théorie générale de la chaleur, est une science *axiomatique*. Elle ne fait appel à aucune hypothèse particulière et n'introduit aucune conception concrète sur la structure de la matière et sur la nature physique de la chaleur. Ses déductions reposent sur des principes *généraux* qui sont des généralisations des données expérimentales. Elle considère la chaleur comme une sorte de mouvement intérieur, mais ne s'attache pas à en préciser la nature.

La physique moléculaire se fonde, elle, sur les conceptions de la structure *atomique* et *moléculaire* de la matière et identifie la chaleur à un mouvement désordonné des atomes et des molécules. Dans un sens large la physique moléculaire étudie non seulement les phénomènes macroscopiques, mais encore les propriétés et la structure des atomes et des molécules, que nous ne considérerons cependant pas dans ce volume, reportant cette étude au volume consacré à la physique atomique. On désigne souvent la physique moléculaire sous le nom de *théorie cinétique* et *moléculaire* de la structure de la matière.

Au XIXe siècle, lorsque l'existence des atomes et des molécules paraissait encore douteuse, les méthodes de la théorie cinétique et moléculaire étaient peu appréciées par les physiciens qui se méfiaient des théories bâties sur des hypothèses. Dans ces conditions une distinction nette entre la thermodynamique et la théorie cinétique et moléculaire était parfaitement justifiée, car il fallait faire la distinction entre les faits expérimentaux confirmés et les hypothèses, aussi vraisemblables fussent-elles. Le vingtième siècle apporta des preuves irréfutables de la réalité des atomes et des molécules et la théorie cinétique et moléculaire perdit son caractère essentiellement hypothétique. Ce qui subsiste d'hypothétique, c'est que cette théorie fait appel à des modèles idéalisés des molécules qui ne reflètent

qu'une partie des propriétés des corps réels. On utilise ces modèles soit parce qu'on ne connaît qu'imparfaitement la structure moléculaire des corps, soit pour simplifier les phénomènes réels afin de rendre possible leur étude théorique. Il n'est donc plus nécessaire de différencier aussi profondément la thermodynamique et la théorie cinétique qu'on le faisait jadis.

La thermodynamique est une des plus importantes branches de la Physique. Les conclusions auxquelles elle aboutit sont aussi certaines que les axiomes sur lesquels elle se fonde, aussi les utilise-t-on dans toutes les branches de la physique macroscopique: hydrodynamique, théorie de l'élasticité, aérodynamique, électricité, magnétisme, optique, etc. La chimie physique et la physique chimique s'occupent dans une large mesure, elles, des applications de la thermodynamique aux phénomènes chimiques.

2. La thermodynamique se constitua au début du XIXe siècle en tant que base théorique de la thermotechnique qui commençait alors à se développer. Elle s'assignait pour but d'établir les lois régissant la conversion de la chaleur en travail mécanique dans les moteurs thermiques et d'étudier les conditions de l'efficacité maximale de cette conversion. C'est la tâche que se fixa Sadi Carnot (1796-1832), ingénieur et physicien français, en faisant paraître en 1824 une brochure intitulée « Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance », où il exposa pour la première fois les fondements de la thermodynamique; on y retrouve cependant les anciennes idées erronées sur la nature de la chaleur, que l'on assimilait à l'époque à une substance subtile et impondérable ne pouvant être ni créée ni détruite. Par la suite la thermodynamique dépassa largement le cadre de ce problème technique et son objet principal devint l'étude des phénomènes physiques. La *thermodynamique physique* moderne a pour principal objet l'étude des lois de la *forme thermique du mouvement de la matière* et celle des phénomènes physiques qui y sont liés. Les questions de ses applications à l'étude des machines thermiques, des machines frigorifiques et des autres questions techniques constituent maintenant une discipline spéciale dénommée *thermodynamique technique* ou *appliquée.* Ces questions spéciales ne seront abordées dans notre cours qu'à des fins d'illustration des lois générales.

3. La forme thermique du mouvement de la matière consiste en une *agitation désordonnée* des atomes et des molécules constituant les corps macroscopiques. La spécificité de ce mouvement tient au nombre colossal des atomes et des molécules contenus dans tout corps macroscopique. Ainsi un centimètre cube d'air pris dans les conditions normales de température et de pression contient $2{,}7 \cdot 10^{19}$ molécules environ. L'agitation thermique conduit chaque molécule à rebondir sans cesse sur les autres molécules et sur les parois de l'enceinte où elles sont enfermées. Les collisions entre molécules

donnent lieu à des variations importantes de leurs vitesses, tant en grandeur qu'en direction. C'est ainsi que s'instaure un mouvement parfaitement désordonné, caractérisé par ce que toutes les directions des vitesses des molécules sont également probables et que les modules des vitesses varient depuis des valeurs très petites à des valeurs très grandes.

Pour donner un premier aperçu du caractère du mouvement des molécules d'un gaz, il est utile de l'illustrer par certains résultats auxquels aboutit la théorie cinétique des gaz.

La vitesse moyenne de l'agitation thermique des molécules gazeuses est très grande. Pour les molécules d'air elle atteint 500 m/s à la température ordinaire et augmente encore avec la température. La fréquence des chocs entre molécules est très grande elle aussi, par exemple, dans l'air, à la pression normale, les molécules n'arrivent en moyenne à parcourir, entre deux chocs successifs, qu'une distance de 10^{-5} cm environ. Connaissant la vitesse moyenne des molécules d'air, on trouve aussitôt qu'à température et densité normales, une molécule d'air subit jusqu'à 5000 millions de chocs par seconde; le nombre de chocs augmente encore avec la température et la densité du gaz. Dans les liquides la fréquence des collisions entre molécules est encore plus grande, car elles s'y trouvent beaucoup plus rapprochées les unes des autres que les molécules d'un gaz. En plus des mouvements de translation, elles y effectuent des rotations désordonnées et subissent les effets des oscillations internes des atomes qui les constituent. Le résultat en est que dans les corps gazeux, liquides et solides, l'ensemble d'énormes quantités de molécules s'y trouve dans un état chaotique. Telle est la nature de la chaleur selon la théorie cinétique de la structure de la matière.

On ne peut parler de la forme thermique de mouvement que si le système physique considéré est *macroscopique*. Il est dénué de sens de s'y référer lorsque le système ne comporte qu'un seul ou plusieurs atomes.

4. La thermodynamique ne considère que des corps se trouvant dans des *états d'équilibre thermodynamique* et des *processus évoluant si lentement* qu'on puisse y discerner une succession d'états correspondant pratiquement à l'équilibre *.) (La notion d'équilibre thermodynamique est définie au § 1.) Elle étudie les *lois générales du passage* des systèmes à des états d'équilibre thermodynamique. La théorie moléculaire et cinétique a des objectifs notablement plus larges. Elle étudie non seulement les corps se trouvant à l'état d'équilibre thermodynamique, mais aussi les *processus qui évoluent dans les corps à des vitesses finies*. La partie de cette théorie qui s'occupe des

---

*) Au début des années trente du XXe siècle, commença à se développer une *thermodynamique des processus hors d'équilibre*. Nous n'aborderons pas cette question spéciale dans notre cours.

propriétés des substances à l'état d'équilibre porte le nom de *thermodynamique* ou de *mécanique statistique*. L'autre partie consacrée à l'étude des processus évoluant dans les corps à des vitesses finies est désignée sous le nom de *cinétique physique*. La thermodynamique axiomatique est parfois appelée *thermodynamique phénoménologique* ou *formelle*. Ce qui fait la force de la thermodynamique, c'est que ses résultats présentent une très grande généralité, car elle se passe généralement de tout modèle simplifié. La théorie cinétique se fonde, elle, sur des modèles simplifiés, ce qui lui permet de traiter ne seraitce qu'en principe les questions qui échappent à la thermodynamique axiomatique, par exemple l'établissement des équations d'états thermique et calorique des substances. Ces équations sont nécessaires pour concrétiser les conclusions générales de la thermodynamique qui emprunte ces équations à l'expérience. Notons d'ailleurs que les études expérimentales effectuées pour trancher certaines questions de physique moléculaire ont montré que les principes de la thermodynamique axiomatique n'étaient pas aussi strictement immuables et universels que se l'imaginaient ses fondateurs. Comme pour la plupart des autres lois de la Physique, le domaine de validité des lois de la thermodynamique est limité. Ainsi la thermodynamique axiomatique n'aborde pas la question des ruptures spontanées de l'équilibre thermodynamique, que l'on désigne sous le nom de *fluctuations* et qui se manifestent d'autant plus nettement que le système est petit. La thermodynamique statistique est à même de traiter cette question, ce qui fixe les limites de validité de la thermodynamique formelle.

5. Nous aborderons l'étude de la physique moléculaire n'ayant pour tout bagage que la mécanique classique, ce qui présente des difficultés d'ordre scientifique et pédagogique, car la physique moléculaire devrait se fonder sur les lois régissant le comportement des atomes et des molécules. Or ce sont des lois de la *mécanique quantique* que nous n'étudierons que plus tard. Un exposé rigoureux et complet de la physique moléculaire moderne est impossible tant qu'on ne connaît pas ces lois. Et cependant nous commençons l'exposé de la physique moléculaire aussitôt après l'étude de la mécanique classique, et ce pour les raisons suivantes. De nombreux phénomènes macroscopiques sont déterminés bien moins par les détails de la structure atomique et par les lois qui les régissent que par l'*immensité* du nombre d'atomes contenus dans les systèmes macroscopiques. Il n'est donc pas indispensable d'avoir recours à la mécanique quantique pour étudier ces phénomènes. Il est vrai qu'en procédant ainsi on ne peut embrasser la totalité des faits expérimentaux, car il arrive toujours un moment où la nature quantique des atomes et des molécules commence à se manifester. C'est ce qui arrive dans l'étude de la capacité calorifique des corps ou dans l'étude des phénomènes évoluant aux températures proches du zéro absolu. Or dans ces cas on

arrive à saisir l'essentiel des phénomènes en donnant quelques notions préalables de physique quantique. Pour des raisons pédagogiques un exposé de la mécanique quantique faisant directement suite à l'étude de la mécanique classique est peu recommandé. L'étudiant doit apprendre à connaître d'abord de nombreux faits expérimentaux dont l'étude fait apparaître les insuffisances des conceptions classiques et la nécessité d'introduire les conceptions quantiques.

6. Avant d'exposer la thermodynamique phénoménologique il convient de faire la remarque suivante. Les physiciens du XVIIIe siècle et des premières décennies du XIXe siècle considéraient la chaleur comme une substance impondérable et indestructible qui serait contenue dans les corps. Cette substance hypothétique était désignée sous le nom de *phlogistique*. L'échauffement des corps s'expliquait par une augmentation et le refroidissement par une diminution de la teneur de cette substance. Cette théorie est absolument périmée. Elle ne fournit aucune explication à un phénomène aussi simple que l'échauffement par frottement, aussi est-il inutile d'en tenir compte. Nous n'en parlons que parce que la terminologie utilisée dans la science moderne s'est constituée dans le cadre de la théorie du phlogistique dont la notion essentielle était la *quantité de chaleur* qu'il était par suite inutile de définir. Nous continuons malheureusement à utiliser ce terme, bien qu'il fasse naître dans l'esprit des idées incorrectes sur la nature physique de la chaleur. Mais qu'y faire puisque la terminologie est toujours plus vivace que les conceptions physiques qui se succèdent. Bien souvent les physiciens se trouvent obligés d'utiliser une terminologie peu rationnelle qui n'est imposée que par l'histoire. L'inconvénient n'est pas grand, à condition qu'on assigne à chaque terme la signification exacte qui découle de sa définition exacte sans lui associer des conceptions étrangères à cette définition. En théorie de la chaleur il serait bien dangereux de considérer la notion de quantité de chaleur comme une notion de base ne nécessitant aucune définition. On ne doit utiliser le terme « quantité de chaleur » qu'après lui avoir assigné une définition précise et claire, ne faisant aucune référence au phlogistique. Il en est de même avec les termes *capacité thermique*, *chaleur latente*, etc., que la science moderne hérita de la théorie du phlogistique.

CHAPITRE PREMIER

LA TEMPÉRATURE

§ 1. Température et équilibre thermodynamique

1. On introduit la notion de *température* pour caractériser les différents *degrés d'échauffement des corps*. Tout comme la notion de force, la notion de température s'est imposée à la science par le témoignage de nos sens. Nos sens permettent de faire la différence qualitative entre les degrés d'échauffement d'un corps en les qualifiant: *tiède*, *froid*, *chaud*, etc. Mais pour les besoins scientifiques, le degré d'échauffement déterminé par la perception de nos sens ne convient pas, car les perceptions physiologiques sont subjectives. Selon l'état de la main, un seul et même corps peut paraître au toucher ou tiède ou froid. Si on plonge une main dans de l'eau chaude et l'autre dans de l'eau froide, et qu'après les y avoir maintenues pendant quelque temps, on les plonge dans de l'eau à température ordinaire, la première aura une sensation de froid et l'autre une sensation de chaleur. Tout le monde connaît la sensation de froid que l'on éprouve lorsqu'on s'immerge progressivement dans de l'eau froide et la sensation de bien-être qui succède lorsque le corps tout entier s'est refroidi. Le témoignage de nos sens dépend fortement de la *conductibilité thermique* du corps; ainsi au toucher les corps métalliques se trouvant dans une pièce paraissent plus froids que les objets en bois. Mais si on les échauffe à une température supérieure à la température du corps, c'est l'inverse qui semble vrai. L'estimation de la température au toucher n'est utilisable que dans une gamme étroite de températures, elle ne vaut rien pour les températures basses et élevées. On ne peut déterminer ainsi la température du fer fondu ou de l'air liquide.

2. Pour pouvoir effectuer des mesures quantitatives de la température et établir une échelle des températures, on doit les baser sur des phénomènes physiques objectifs et sur des faits expérimentaux ne comportant aucun élément subjectif. On arrive à la notion de température en se plaçant à des points de vue différents. Dans la théorie phénoménologique de la chaleur, on introduit la température à partir de la notion d'*équilibre thermique*. La notion d'*équilibre thermodynamique* est plus générale. Cependant ces notions sont logiquement peu consistantes, car elles résultent de l'étude de cas particuliers et d'une généralisation des résultats.

Prenons deux corps dont les températures estimées au moyen de nos sens sont très différentes (par exemple un métal porté au rouge et de l'eau froide), et mettons-les au contact l'un de l'autre. L'expérience montre que le corps le plus froid s'échauffe et le corps le plus chaud se refroidit jusqu'à ce que cesse tout changement macroscopique dans ce système. (Nous supposons que les corps mis en contact ne réagissent pas chimiquement entre eux.) On dira alors, usant de la therminologie empruntée à la mécanique, que les deux corps se trouvent en *équilibre thermodynamique* et qu'ils possèdent la *même température*. L'expérience montre que l'équilibre thermodynamique s'instaure en fin de compte quel que soit le nombre de corps mis en contact les uns avec les autres. Si les corps mis en contact réagissent entre eux, les réactions chimiques peuvent produire un échauffement ou un refroidissement supplémentaire des corps. Mais une fois que les réactions chimiques auront cessé, l'équilibre thermodynamique s'instaurera et aucun processus macroscopique ne se manifestera plus.

3. Ces faits expérimentaux se laissent généraliser. Désignons par *système fermé* ou *isolé* tout système de corps ne pouvant échanger de l'énergie avec les corps environnants. C'est un système idéalisé qu'on ne peut parfaitement réaliser dans la pratique. Même lorsqu'à proximité des corps se trouvant en contact il n'y a aucun autre corps, ils ne constituent pas un système isolé parce qu'ils émettent et absorbent continuellement de l'énergie radiante, échangée avec des corps se trouvant à grande distance. On peut cependant créer, à l'aide d'artifices, des conditions dans lesquelles l'échange d'énergie entre le système étudié et tous les autres corps est rendu négligeable. On y arrive notamment en enfermant le système dans une enceinte solide dépourvue de conductibilité thermique, que l'on appelle *enceinte adiabatique*; cette enceinte est telle que l'état des corps se trouvant à son intérieur ne change pas lorsque les corps environnants s'échauffent ou se refroidissent (voir § 13). L'enceinte adiabatique est une abstraction physique irréalisable dans la pratique. Mais on peut créer des enceintes dont les propriétés se rapprochent de celles d'une enceinte adiabatique. Les enceintes adiabatiques les plus parfaites que l'on utilise en science et en technique moderne sont les parois des *vases Dewar* ou des *bouteilles thermos*. Ce sont des bidons métalliques ou en verre, à parois doubles, entre lesquelles règne un vide poussé. Ils protègent bien les corps qui y sont placés de l'influence thermique des corps extérieurs. C'est en idéalisant ces dispositifs qu'on arrive à la limite à la notion d'enceinte adiabatique idéale. Tout corps enfermé dans une enceinte adiabatique à parois solides est parfaitement isolé des actions extérieures, à condition que les champs de force extérieurs soient invariables; ce corps constitue alors un système isolé.

La généralisation dont il a été question plus haut s'énonce comme suit: *quel que soit l'état initial des corps d'un système isolé, il s'y*

instaurera en fin de compte un état d'équilibre thermodynamique excluant tout processus macroscopique. Cette proposition joue un rôle important en thermodynamique qui la considère comme un postulat que l'on appelle parfois *principe général de la thermodynamique.*

4. Donnons d'autres exemples de l'établissement de l'équilibre thermodynamique. Considérons une enceinte solide non conductrice de chaleur subdivisée en deux parties par une paroi isolante; dans une partie se trouve un liquide et dans l'autre règne un vide poussé. Si nous enlevons rapidement la paroi interne, le liquide se mettra à bouillir. A l'intérieur de l'enceinte le liquide et sa vapeur exécuteront des mouvements compliqués qui cesseront au bout d'un certain temps, de même que cessera la vaporisation du liquide. En fin de compte on n'y trouvera rien que de la vapeur (si la quantité initiale de liquide était petite) ou un mélange de liquide et de vapeur saturée. Dans les deux cas l'état final est thermodynamiquement stable. Ce n'est pas l'état de repos absolu où aucun processus ne se produit. Du point de vue moléculaire, cet état se caractérise par un échange aussi intense que continu de molécules entre le liquide et la vapeur. Cela signifie que la vaporisation du liquide et le processus inverse de condensation de la vapeur se poursuivent de façon continue. Mais à l'état d'équilibre thermodynamique ces deux processus se compensent mutuellement en ce sens que le nombre moyen de molécules qui se vaporisent est égal au nombre moyen de molécules qui se condensent. L'équilibre thermodynamique peut donc être défini comme un *équilibre dynamique* caractérisé par une évolution intense de processus à l'échelle moléculaire, les processus macroscopiques étant terminés. Ce résultat concerne n'importe quel équilibre thermodynamique et non seulement celui donné en exemple.

Si on met un morceau de sucre dans un verre d'eau, l'état initial du système est thermodynamiquement instable car le sucre commence à se dissoudre dans l'eau. Au bout de quelque temps, lorsque le processus de dissolution prendra fin, on verra apparaître un état d'équilibre thermodynamique correspondant soit à une solution homogène, soit à un système hétérogène constitué par du sucre solide et une solution saturée de sucre dans l'eau. Dans ce dernier cas le caractère dynamique de l'état d'équilibre se traduit, à l'échelle moléculaire, par un processus continu de dissolution, compensé à tout instant par le processus inverse de cristallisation du sucre de la solution.

5. Le processus spontané du passage d'un système à l'état d'équilibre thermodynamique porte le nom de *relaxation*; le temps requis pour assurer ce passage est le *temps de relaxation*. Le temps de relaxation est une notion imparfaitement définie. Lorsqu'on le mesure, on n'attend jamais l'instant où s'établit un équilibre thermodynamique complet; on se contente généralement de déterminer l'intervalle de temps au bout duquel le système parvient à un état hors

d'équilibre, mais que l'on peut assimiler à un état d'équilibre. C'est cet intervalle de temps que l'on adopte comme temps de relaxation. Ainsi il s'agit toujours de valeurs approchées du temps de relaxation.

6. L'équilibre thermodynamique suppose que les corps qui sont mis en contact se trouvent aussi en équilibre *mécanique* et *chimique.* Cela implique notamment que les pressions dans les corps en présence sont les mêmes et qu'ils ne réagissent pas chimiquement entre eux. S'il n'en est pas ainsi, on peut séparer les corps par une paroi absolument rigide, transparente à la chaleur et ne réagissant chimiquement avec aucun des corps du système. Une telle paroi peut être constituée par une mince feuille d'un métal chimiquement inerte; étant mince, cette paroi n'affecte pas de manière notable l'état physique des corps, tout en ne s'opposant pas aux échanges d'énergie entre ceux-ci. Il s'ensuit que lorsque des corps sont mis en contact par l'intermédiaire d'une paroi rigide transmettant bien la chaleur, il s'établira entre ces corps un état d'équilibre caractérisé par la cessation de tout échange d'énergie. Il peut se faire qu'en l'absence de paroi de séparation, les corps ne soient pas en équilibre mécanique et chimique. On dira alors que les corps considérés sont en équilibre *thermique* ou encore qu'ils ont *même température.*

Ainsi, par définition, on dira que deux corps sont en équilibre thermique ou ont même température si du fait de leur mise en contact par l'intermédiaire d'une paroi absolument rigide et conductrice de chaleur, l'équilibre n'est pas rompu. (On peut se passer de paroi si les corps en présence sont en équilibre mécanique et chimique.) Si par mise en contact des corps l'équilibre thermique ne se réalise pas aussitôt et que pour y arriver il faut disposer d'un certain temps, on dit que les corps avaient des températures différentes avant d'avoir été mis en contact. Cette définition débarrasse la notion de température de tout subjectivisme dont est entachée la notion de température définie par référence à nos sens. Il importe de bien remarquer que la température est une des grandeurs dont les valeurs ne dépendent que de l'*état interne des corps.*

Dans tout ce qui suit nous supposerons que si les corps mis en contact sont susceptibles de réagir chimiquement, ils sont enfermés dans de minces enceintes de grande conductibilité thermique empêchant les réactions chimiques de se produire.

7. La température est l'une des *caractéristiques macroscopiques* de l'état des corps. La notion de température n'a pas de sens pour des systèmes ne comportant qu'un ou plusieurs atomes ou molécules. Bien que cette notion ne soit applicable en toute rigueur qu'à des systèmes en équilibre thermodynamique, on l'utilise aussi dans les cas où l'équilibre thermodynamique n'a pas encore été atteint. On peut parler, par exemple, de corps échauffés de façon non uniforme, donc de corps dont les différents points se trouvent à des températures

différentes. On peut le faire parce que le temps de relaxation diminue à mesure que diminuent les dimensions du système. Subdivisons en pensée le système hors d'équilibre en parties macroscopiquement petites. Comme les temps de relaxation de ces parties sont petits, chacune d'elles atteindra rapidement l'équilibre thermodynamique; on entend par là que si on enfermait instantanément une de ces petites parties dans une enceinte adiabatique solide, son état correspondrait pratiquement à l'équilibre et ne se modifierait pas avec le temps. C'est pour cela qu'on peut parler de la température de petites régions d'un corps. Le corps tout entier ne se trouve pas en équilibre thermodynamique, car il se produit une égalisation progressive des températures de ces parties. Il peut exister des états hors d'équilibre tels qu'il est impossible de subdiviser le système en petites parties qui sont pratiquement en équilibre. A ces états on ne peut appliquer la notion de température.

§ 2. Le thermoscope et les repères thermométriques

1. Pour juger de l'égalité ou de la différence des températures de deux corps A et B, il n'est pas nécessaire de les mettre en contact. On peut utiliser pour cela un troisième corps C que l'on applique successivement contre les corps A et B. Ce procédé présente l'avantage de pouvoir comparer les températures des corps A et B susceptibles de réagir entre eux chimiquement sans avoir à les placer préalablement dans des enceintes conductrices. Ce procédé est fondé sur le fait expérimental suivant.

Si un corps C se trouve en équilibre thermique avec les corps A et B, ceux-ci, mis en contact l'un avec l'autre, se trouveront également en équilibre thermique. Autrement dit si la température du corps C est égale à celles des corps A et B, ceux-ci ont même température, égale par définition à la température du corps C.

Supposons maintenant que les dimensions du corps C sont suffisamment petites pour que, mis en contact avec les corps A et B, il ne modifie pas notablement leurs températures, bien que la température du corps C puisse se modifier considérablement. Ce corps C peut servir de « corps d'épreuve » permettant de déceler l'égalité ou une différence des températures des corps A et B. Appliquons le corps C contre le corps A et attendons que s'établisse entre eux l'équilibre thermique. Le corps C prendra la température du corps A dont la température ne changera pratiquement pas. Appliquons ensuite le corps C contre le corps B. Si la température du corps C reste la même, on en conclut que les corps A et B ont même température; si la température du corps C change, cela signifie que les températures des corps A et B sont différentes.

Un corps C de petites dimensions, utilisé pour constater l'égalité ou la différence des températures d'autres corps, porte le nom de *thermoscope*. Il importe que le corps C soit petit. S'il ne l'était pas, il modifierait notablement la température du corps contrôlé.

2. Pour constater la constance ou la variation de la température du thermoscope, on détermine la variation des différentes grandeurs caractérisant ses propriétés physiques. L'expérience montre que pratiquement toutes les propriétés physiques dépendent de la température. A l'échauffement la majorité des corps se dilatent, autrement dit leurs volumes augmentent. La résistance électrique des métaux augmente avec la température, tandis que celle des semi-conducteurs diminue lorsque la température monte. Si on soude ensemble les extrémités de deux fils en métaux différents et qu'on branche à leurs extrémités libres un galvanomètre, comme représenté sur la figure 1, ce dernier

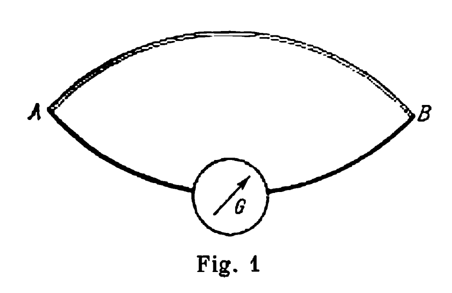
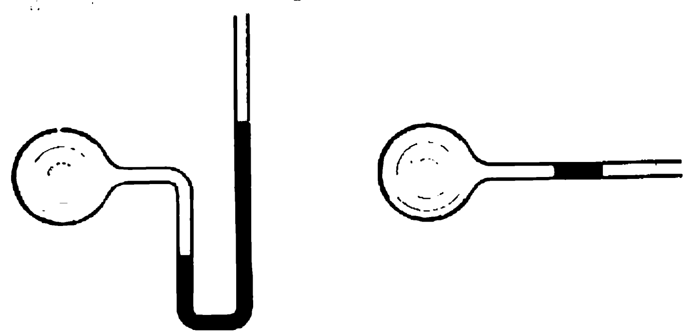


Fig. 1


Fig. 2

ne décèlera aucun courant si tous les points où des métaux dissemblables se joignent sont à la même température. Mais si on chauffe ou si on refroidit l'une des soudures, le circuit sera parcouru par un courant électrique appelé *courant thermoélectrique*. L'ensemble de fils dissemblables soudés ensemble, comme indiqué ci-dessus, constitue ce qu'on appelle un *couple thermoélectrique*.

Ces différents effets peuvent être mis à profit pour réaliser un thermoscope. A titre d'exemple signalons les thermoscopes à air dont deux modèles sont représentés sur la figure 2. Lorsqu'on met la boule du thermoscope en contact avec le corps étudié, le volume de l'air contenu dans la boule varie. On décèle la variation du volume de l'air à l'aide d'un manomètre à liquide ou en observant le dépla-

cement de la colonne du liquide contenu dans le tube relié à la boule du thermoscope.

3. A l'aide du thermoscope on peut repérer un certain nombre de *points* (ou *repères*) *thermométriques*, c'est-à-dire des températures invariables et reproductibles. On les utilise pour dresser des *échelles de température*. Indiquons quelques points thermométriques importants.

Si un corps solide et un corps liquide constitués par une seule et même substance sont en contact, une variation de température provoquera ou la fusion du solide ou la solidification du liquide. On suppose que la pression régnant dans le système est constante. L'expérience montre que ce n'est qu'à une température bien déterminée que les deux processus — fusion et solidification — se compensent mutuellement. A cette température les masses du solide et du liquide restent invariables. On dit alors que le liquide et le solide coexistent en *équilibre de phase*. La température à laquelle les phases solide et liquide d'une substance donnée coexistent dans les conditions d'un équilibre de phase à la pression atmosphérique normale (101 325 N/m^2) est dite *point de fusion normal* de la substance.

On introduit des définitions analogues pour les processus d'*ébullition* et de *sublimation* (la sublimation est une transformation directe d'un solide en vapeur, sans passer par l'état liquide). La température à laquelle un liquide coexiste en équilibre de phase avec sa vapeur à la pression atmosphérique normale est dite *point d'ébullition normal* de la substance considérée. On définit de la même façon le *point de sublimation normal*. Un exemple de substance qui à pression normale, au lieu de fondre, passe directement à l'état de vapeur, est le gaz carbonique solide (cf. § 104, 4).

Enfin l'équilibre de phase peut concerner trois phases d'une seule et même substance — les phases solide, liquide et gazeuse. Mais cet équilibre n'est possible qu'à une température et à une pression bien déterminées. Par exemple, pour l'eau, la pression doit être égale à 4,58 mm de mercure. La température à laquelle coexistent en équilibre les trois phases d'une même substance est appelée *point triple*.

§ 3. Les échelles de température empiriques

1. Nous avons décrit ci-dessus un procédé qui ne permet que de constater que deux corps ont des températures égales ou différentes, mais nous n'avons pas encore donné une définition *quantitative* de la température. Pour cela il faut choisir une échelle de température, donc adopter par convention des règles permettant de repérer toute température par un nombre. Tant que nous n'avons pas adopté une définition quantitative de la température, le choix de ces règles de repérage est largement arbitraire, puisqu'il suffit que la correspondance entre les températures et les nombres soit biunivoque.

N'importe quel thermoscope peut servir à établir une échelle de température. Un thermoscope gradué d'après une certaine règle devient un *thermomètre* qui est un instrument servant à la mesure des températures. Un thermomètre doit posséder les qualités de *sensibilité*, de *précision* et de *reproductibilité de ses indications*. Une autre propriété utile des thermomètres est la vitesse d'établissement de son équilibre avec le corps dont on mesure la température.

L'élément essentiel de la plupart des thermomètres est le *corps thermométrique* que l'on met en contact avec le corps dont on cherche à mesurer la température. La grandeur physique utilisée pour repérer la température est désignée sous le nom de *grandeur thermométrique*. Dans les thermomètres à liquide, le corps thermométrique est un liquide (le mercure, par exemple) qui se trouve dans un réservoir femé; la grandeur thermométrique correspondante est le volume du liquide. Dans les thermomètres à résistance on utilise comme corps thermométrique des fils métalliques ou des semiconducteurs; la grandeur thermométrique est alors la résistance électrique. Dans les thermomètres à couple thermoélectrique le corps thermométrique est le couple thermoélectrique, la grandeur thermométrique étant la force électromotrice qui apparaît dès qu'il existe une différence de température entre les soudures.

2. Prenons un thermomètre quelconque et désignons par a la grandeur thermométrique (volume du liquide, résistance électrique, force électromotrice, etc.). Lorsque la température croît, la variation de la grandeur a doit être monotone, car autrement la correspondance entre les grandeurs a et T ne serait pas biunivoque. Ainsi, par exemple, on ne doit pas utiliser comme grandeur thermométrique le volume d'une masse donnée d'eau, car à l'échauffement le volume passe par un minimum à 4 °C environ. Par le sens même de la grandeur a, entre celle-ci et la température T il doit exister une relation fonctionnelle telle que

$$T = f(a).$$

On ne peut cependant préciser la forme de la fonction $f(a)$ tant qu'on n'a pas choisi une échelle de températures et d'ailleurs le choix d'une échelle implique le choix d'une certaine fonction $f(a)$. Par convention on prendra pour $f(a)$ une *fonction* arbitraire *monotone* de la grandeur a. Dans ces conditions avec un seul et même thermomètre on peut établir une infinité d'échelles de températures se distinguant les unes des autres par le choix de la fonction $f(a)$. Aucune considération autre que celle de la simplicité ne préside au choix de l'une de ces échelles. Le plus simple est de prendre pour $f(a)$ une *fonction linéaire homogène*, donc poser

$$T = Aa. \tag{3.1}$$

Le choix de la constante A étant arbitraire, ce choix définit univoquement l'unité de température — le *degré*. Cependant dans la pratique on procède différemment : on calcule la valeur de A après avoir attribué conventionnellement à un certain repère une température déterminée, ou bien à deux repères une différence de température déterminée. Jusqu'en 1954, l'échelle de températures était dressée à partir de *deux repères*: le point d'ébullition normal de l'eau $T_{éb}$ et le point de fusion normal de la glace T_f. (Cette dernière température correspond à l'équilibre entre la glace pure et l'eau liquide saturée d'air.) On posait par convention que la différence de température entre ces deux repères $T_{éb} - T_f$ était égale à 100°. Après cela on calculait la valeur de la constante A :

$$A = \frac{T_{éb} - T_f}{a_{éb} - a_f} = \frac{100}{a_{éb} - a_f}, \tag{3.2}$$

où $a_{éb}$ et a_f sont les valeurs de la grandeur thermométrique a aux deux points de repère adoptés.

Les études expérimentales ont montré que le point triple T_{tr} de l'eau était mieux reproductible que les points normaux de fusion de la glace et d'ébullition de l'eau. A la suite d'une convention internationale l'échelle de températures est établie à l'aide d'un *seul point de repère* — le point triple de l'eau. Dans l'*échelle thermodynamique absolue* ou *échelle Kelvin*, la température du point triple est posée égale à 273,16 degrés. La constante A correspondant à cette échelle est donnée par

$$A = \frac{T_{tr}}{a_{tr}} = \frac{273{,}16}{a_{tr}}. \tag{3.3}$$

Le choix de cette valeur de la température du point triple a été dicté par le souci de maintenir égal à 100 degrés l'intervalle entre la température de la glace fondante et la température de la vapeur d'eau bouillante, lorsqu'on les mesure à l'aide d'un thermomètre à gaz parfait. Ainsi on assurait le passage entre l'échelle de Kelvin et l'échelle fondée sur deux points de repère que l'on utilisait antérieurement. D'après les mesures, les températures correspondant aux points normaux de fusion de la glace et d'ébullition de l'eau sont égales dans l'échelle Kelvin respectivement à 273,15 et 373,15 degrés.

3. Le procédé d'établissement de l'échelle de températures ainsi que les valeurs de la température T dépendent de la grandeur a choisie pour repérer les températures. La température T indiquée par un thermomètre quelconque est dite *température empirique* et l'échelle correspondante est une *échelle de températures empirique*. Par suite, selon le choix de la grandeur thermométrique a, on peut établir une infinité d'échelles empiriques. En général ces différentes échelles ne coïncideront qu'aux principaux points de repère adoptés

(au point triple, si l'échelle se fonde sur un seul point de repère ou aux points normaux d'ébullition de l'eau et de fusion de la glace si l'échelle se fonde sur deux points de repère). En tous les autres points les échelles empiriques ne coïncident généralement pas. Autrement dit différents thermomètres (thermomètres à mercure, à alcool, thermomètres à résistance avec un fil de cuivre et de fer) indiqueront pour un seul et même corps des températures différentes. Pour obvier à cet état de choses on pourrait convenir du choix de l'un des thermomètres comme appareil de référence et l'utiliser pour graduer tous les autres thermomètres. Il s'agit de décider lequel des thermomètres il faut choisir pour référence.

§ 4. L'échelle de températures de gaz parfait

1. On peut trouver une solution préalable de ce problème en utilisant le fait qu'aux faibles pressions les gaz se comportent comme des *gaz parfaits* et vérifient à un haut degré de précision la loi de Boyle-Mariotte: *le produit du volume V d'une masse donnée du gaz par sa pression P ne dépend que de la température*. On peut donc adopter ce produit pour grandeur thermométrique a et le gaz pour corps thermométrique. On définit ainsi l'*échelle de températures de gaz parfait*. La température du gaz parfait est celle que l'on repère à l'aide d'un thermomètre à gaz sous faible pression. Nous noterons par la lettre majuscule T les températures dans l'échelle de températures de gaz parfait. La formule (3.1) s'écrit alors

$$PV = CT, \tag{4.1}$$

où C est une constante dont la valeur ne dépend que de la masse et de la nature chimique du gaz utilisé.

L'expérience montre que par rapport à toutes les autres échelles empiriques l'échelle de températures de gaz parfait se distingue par ce que la température T définie par la formule (4.1) ne dépend que très peu de la nature chimique du gaz enfermé dans le réservoir du thermomètre à gaz. Les indications fournies par différents thermomètres à gaz utilisés pour mesurer la température d'un corps donné ne diffèrent que très peu les unes des autres. Ainsi nous entendrons provisoirement par température T la grandeur que l'on mesure à l'aide d'un thermomètre à gaz parfait; au § 31 nous donnerons une définition plus motivée de la notion de température.

En pratique on peut réaliser un thermomètre à gaz par deux procédés différents. Dans le premier de ces procédés c'est le volume V qui est maintenu constant et c'est la pression P mesurée qui sert à repérer la température. Dans le second procédé c'est la pression P du gaz qui est maintenue constante et c'est la mesure du volume V qui repère la température. Le premier procédé étant plus commode, c'est celui que l'on utilise dans la pratique courante.

2. Le schéma de la figure 3 indique le principe de conception d'un thermomètre à gaz. Pour effectuer une mesure on ramène le niveau du mercure contenu dans le tube de gauche au trait de repèr. *O* afin que le volume du gaz enfermé dans le ballon *A* soit constante En réalité le thermomètre à gaz est un appareil compliqué et la

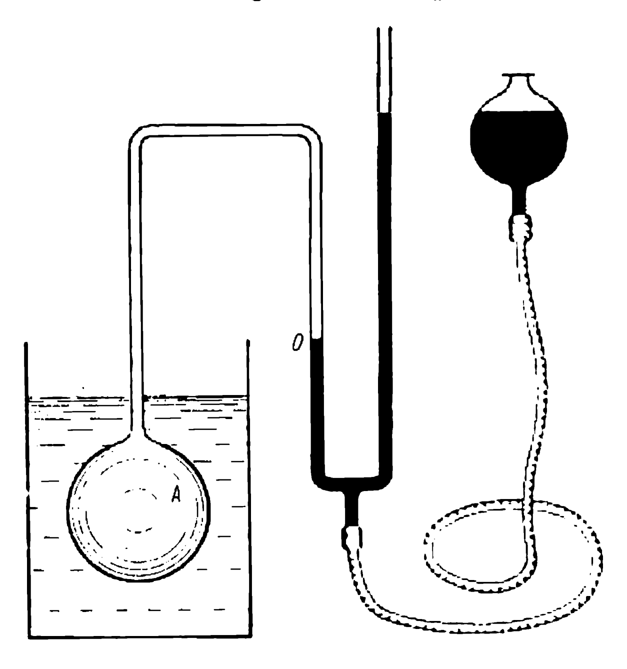


Fig. 3

mesure des températures est une procédure délicate nécessitant beaucoup d'attention. Sans entrer dans les détails, notons seulement que le thermomètre à gaz est un ballon de verre, de quartz ou de métal, de volume invariable, rempli d'un gaz réel et relié par un tube fin au manomètre. Comme corps thermométrique on utilisait l'hydrogène. Actuellement on utilise l'hélium et l'azote (aux hautes températures on utilise l'azote à la place de l'hélium parce que ce dernier s'échappe aux températures élevées à travers les parois du ballon). La pression du gaz est mesurée à l'aide d'un manomètre maintenu à température standard. Connaissant la pression, on calcule la température en tenant compte de la variation du volume du ballon, des écarts du gaz à la loi des gaz parfaits, etc.

3. Pour $T = 0$, l'équation (4.1) s'écrit $PV = 0$. On en conclut qu'à cette température $P = 0$ puisque le volume V ne peut devenir nul. On dit aussi que c'est la température la plus basse que l'on puis-

se atteindre et on la dénomme *zéro absolu de température*. Bien que cette conclusion soit correcte, elle résulte d'une extrapolation et par suite on ne peut déduire de cette proposition une démonstration en forme. A mesure que l'on se rapproche du zéro absolu, on constate des écarts de plus en plus notables aux lois des gaz parfaits. Tous les gaz commencent à se condenser avant d'avoir atteint le zéro absolu. Une démonstration rigoureuse de l'existence du zéro absolu de température se fonde sur le *deuxième principe de la thermodynamique* (cf. § 31).

La physique classique postulait qu'au zéro absolu tout mouvement atomique et moléculaire devait cesser. En réalité il n'en est rien. L'hypothèse du repos absolu des atomes et des molécules au zéro absolu contredit le *principe d'indétermination de Heisenberg*. Au zéro absolu subsiste un mouvement assez intense des particules constituant les corps. A ce mouvement correspond une énergie minimale qui ne peut être enlevée au corps (à condition que le volume et les autres paramètres extérieurs caractérisant l'état du corps restent constants). Ce mouvement résiduel n'est plus d'origine thermique. L'énergie qui lui correspond porte le nom d'*énergie au point zéro*. L'existence d'une énergie au point zéro permet d'expliquer un grand nombre de phénomènes. Par exemple, l'énergie au point zéro de l'hélium liquide est tellement grande (elle est trois fois plus grande que la chaleur de vaporisation) qu'un cristal d'hélium soumis à la pression de sa vapeur saturée devient instable et fond. La solidification de l'hélium ne se produit que sous pression. Par application d'une pression les atomes d'hélium se rapprochent les uns des autres et les forces d'attraction moléculaire augmentent suffisamment pour que l'hélium se solidifie.

On peut définir le zéro absolu comme la température à laquelle tout mouvement thermique cesse dans les corps et n'y subsiste que le mouvement des particules déterminé par l'énergie au zéro absolu. Le zéro absolu est la température la plus basse, donc la plus froide de toutes celles qui sont concevables. La température comptée à partir du zéro absolu est dite *température absolue*. Il n'y a pas longtemps encore l'unité de température de l'échelle de gaz parfait s'appelait *degré Kelvin*, en l'honneur du physicien anglais lord Kelvin (1824-1907) qui définit l'échelle thermodynamique identique à l'échelle de températures de gaz parfait. Pour simplifier, cette unité a été récemment dénommée *kelvin* tout court (symbole: K). Cette unité est univoquement définie par la condition que la température du point triple de l'eau soit égale à 273,16 K.

4. Nous n'avons pas encore donné de définitions précises de ce qu'il faut entendre par « plus chaud » et « plus froid ». On ne peut se fonder pour cela sur les sensations physiologiques qui introduisent ces notions pour les raisons que nous avons invoquées plus haut. Une définition précise se fonde sur le concept d'énergie. On dira d'un

corps A qu'il est *plus chaud* que le corps B, si après avoir été mis ces corps en contact thermique, l'énergie s'écoule du corps A au corps B ; le corps B est dans ce cas le *corps froid.*

5. Etant donné que pour les gaz parfaits aucune des deux grandeurs P et V ne peut être négative, la température absolue T définie par la relation (4.1) ne peut être que positive ou négative. Le premier cas correspond à une valeur positive de la constante C et le second à une valeur négative de cette constante. Mais comme il a été convenu de considérer comme positive la température du point triple de l'eau, le second cas est exclu. (On aurait pu aussi bien adopter la convention inverse et alors toutes les températures absolues auraient été négatives.) Ainsi la température absolue définie à l'aide d'un thermomètre à gaz parfait *ne peut être que positive.* Le corps le plus chaud présente une plus grande température qu'un corps moins chaud.

6. L'existence du zéro absolu, qui est la température au-dessous de laquelle on ne peut refroidir aucun corps, est naturellement indépendante de toute définition. Le fait que l'on fait correspondre à cette température la valeur zéro degré n'est qu'une convention arbitraire. On pourrait aussi bien définir la température de telle sorte qu'au zéro absolu correspondrait un nombre de degrés arbitrairement prédéterminé. On pourrait désigner par température non pas la grandeur T définie par la relation (4.1), mais n'importe quelle fonction de cette grandeur. Si pour définir la température on avait choisi, par exemple, le logarithme de T, la température du zéro absolu aurait été indexée par le nombre $-\infty$ et l'échelle thermométrique se serait étendue de $-\infty$ à $+\infty$. Il n'y a cependant aucune raison d'abandonner la définition traditionnelle.

7. En Physique on utilise à côté de l'échelle absolue l'*échelle de Celsius* (1701-1744) qui est établie à partir de deux repères thermométriques : le point d'ébullition de l'eau et le point de fusion de la glace sous la pression atmosphérique normale. L'échelle de Celsius se distingue de l'échelle absolue par la position du zéro de la graduation. En désignant par t la température en degrés Celsius et par T la température absolue en kelvins, on a la relation approchée

$$t = T - 273{,}15\ °\mathrm{C}. \tag{4.2}$$

En utilisant (4.2) l'équation (4.1) exprimant la loi de Boyle-Mariotte peut s'écrire

$$PV = P_0V_0\,(1 + \alpha t), \tag{4.3}$$

où P_0 et V_0 sont la pression et le volume du gaz pris à la température $t = 0\ °\mathrm{C}$ et α est un coefficient constant dont la valeur numérique

est approximativement égale à

$$\alpha = \frac{1}{273,15}\ {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}.$$

On peut attribuer à ce coefficient deux interprétations physiques différentes. Si la pression du gaz est maintenue constante, la formule (4.3) devient $V = V_0\,(1 + \alpha t)$, α est alors le *coefficient de dilatation du gaz à pression constante*. D'autre part, si on maintient constant le volume du gaz, on a $P = P_0\,(1 + \alpha t)$ et α représente alors l'accroissement de pression $P - P_0$ du gaz rapporté à l'unité d'accroissement de la température $t - t_0$, avec $t_0 = 0$ °C. La quantité ainsi définie est le *coefficient thermique de la pression gazeuse*. Pour un gaz parfait le coefficient de dilatation est égal au coefficient thermique de la pression gazeuse.

Les formules (4.3) et (4.1) qui établissent une relation linéaire entre le produit PV et la température n'expriment aucune loi physique et ne sont que la conséquence du choix du procédé de construction de l'échelle de températures. La loi physique objective se traduit par le fait que pour tous les gaz parfaits le coefficient α a la même valeur. Cette loi porte le nom de *loi de Gay-Lussac* (1778-1850). C'est l'existence de cette loi qui explique la préférence donnée à l'échelle de températures de gaz parfait devant toutes les autres échelles empiriques.

8. L'échelle de températures de gaz parfait n'est cependant pas parfaitement satisfaisante. Il n'existe pas de gaz rigoureusement parfait et on observe dans le comportement des gaz réels des écarts aux lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac, qui sont différents suivant les gaz. Par suite les thermomètres à gaz utilisant des gaz différents donnent des indications peu différentes, mais ne coïncidant pas entièrement. Les divergences entre les indications tendent cependant vers zéro à mesure que diminue la pression du gaz. Mais cela n'est pas vrai pour toutes les températures. Lorsque la température est de un à plusieurs milliers de degrés, les gaz polyatomiques commencent à se dissocier en atomes. A plus hautes températures encore les atomes s'ionisent, c'est-à-dire se scindent en électrons et en ions portant des charges positives. De ce fait, aux températures élevées, les gaz même raréfiés ne vérifient plus les lois des gaz parfaits. Il en résulte que le thermomètre à gaz ne convient pas pour la graduation aux températures élevées. Il ne convient pas non plus aux très basses températures, car tous les gaz réels finissent toujours par se condenser. La température la plus basse pouvant être mesurée à l'aide d'un thermomètre rempli d'hélium à basse pression est d'environ 1 K.

Or une échelle de température rationnelle doit être indépendante des propriétés individuelles du corps thermométrique. Elle doit être construite de telle manière qu'on puisse, ne serait-ce qu'en principe,

mesurer n'importe quelle basse ou haute température. A cette condition satisfait l'*échelle thermodynamique absolue de température* fondée sur le *deuxième principe de la thermodynamique*. Cette échelle est appelée aussi *échelle Kelvin*. Kelvin élabora cette échelle dès 1848 et nous la décrirons au § 31.

L'échelle thermodynamique absolue est la *principale échelle* de température de la Physique. Dans toutes les conditions où le thermomètre à gaz est utilisable, l'échelle thermodynamique coïncide pratiquement avec l'échelle de températures de gaz parfait. Entre 4 K et 1338 K (point de solidification de l'or) l'échelle thermodynamique absolue est réalisée à l'aide du thermomètre à gaz.

PROBLÈME

Un thermomètre à gaz de volume constant est rempli d'un gaz non parfait dont l'équation d'état est de la forme $P + \pi(V) = \varphi(V)\,T$, où $\pi(V)$ et $\varphi(V)$ sont des fonctions arbitraires du volume et T est la température dans l'échelle thermométrique de gaz parfait. La graduation de ce thermomètre est réalisée à l'aide de deux repères thermométriques. Démontrer que les indications de ce thermomètre coïncideront avec celles d'un thermomètre identique rempli de gaz parfait, à condition que l'on ait adopté pour les graduer les mêmes températures pour les deux repères thermométriques.

§ 5. Types de thermomètres

1. Parmi les différents thermomètres connus, le plus précis, le plus sensible et le plus reproductible est sans conteste le *thermomètre à gaz* où la mesure porte sur la *pression du gaz* à volume constant du réservoir. L'échelle thermométrique du thermomètre à gaz coïncide presque exactement avec l'échelle thermodynamique de Kelvin, ce qui est fort avantageux. L'arrangement du thermomètre à gaz et sa mise en œuvre sont assez compliqués, car ces thermomètres ont des dimensions importantes, sont encombrants et n'arrivent que lentement à l'état d'équilibre thermique. Pour toutes ces raisons on ne les utilise que rarement pour les mesures techniques. En recherches physiques ils sont peu utilisés sauf pour certaines mesures aux basses températures. Les thermomètres à gaz servent surtout à l'étalonnage des thermomètres d'autres types. Ce sont donc des étalons *primaires*, tandis que les autres thermomètres étalonnés par rapport à ceux-ci et utilisés pour les mesures pratiques sont dits étalons *secondaires*. Un thermomètre étalon secondaire n'est pas nécessairement gradué par comparaison avec un thermomètre à gaz. Les thermomètres à gaz sont surtout utilisés dans les offices de métrologie et certains laboratoires de recherches. Généralement on étalonne les thermomètres d'usage courant par rapport aux étalons secondaires gradués à l'aide de thermomètres à gaz.

Parmi les thermomètres étalons secondaires, on utilise surtout

les *thermomètres à liquide* (surtout à mercure), les *thermomètres à résistance* et les *couples thermoélectriques*.

2. La construction des thermomètres à liquide étant universellement connue, nous ne les décrirons pas. La précision des thermomètres à liquide n'étant pas bien grande, ils ne satisfont pas toujours aux besoins de la recherche physique qui exige d'ailleurs d'autres caractéristiques encore manquant à ce type de thermomètre. Leur domaine d'application est limité aux basses températures par les propriétés du liquide et aux hautes températures par celles du verre: lorsque la température baisse tous les liquides se solidifient, tandis qu'aux températures élevées le verre se ramollit. Néanmoins les thermomètres à liquide couvrent une gamme de température assez étendue, comprise entre —200 °C et +600 °C environ. Les liquides les plus utilisés pour la construction des thermomètres à liquide sont les suivants: 1) le pentane (de —200 °C à +20 °C), 2) l'alcool éthylique (de —110 °C à +50 °C), 3) le toluène (de —70 à +100 °C); 4) le mercure (de —38,86 à 600 °C). C'est le thermomètre à mercure qui est d'usage le plus courant. Sous la pression atmosphérique normale le mercure bout à 357 °C. Sa température d'ébullition augmente avec la pression, atteignant 450 °C sous une pression de 4 atm et 500 °C sous une pression de 30 atm. Aussi pour mesurer des températures dépassant 357 °C le mercure se trouvant dans le tube capillaire doit être soumis à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Pour cela on le remplit d'un gaz convenable. Comme la pression du gaz peut atteindre 70 atm, les parois du tube capillaire doivent être épaisses. Les traits de graduation sont pratiqués sur la surface extérieure du tube par attaque chimique. Les autres liquides utilisés en thermométrie se distinguent du mercure avant tout par leur aptitude à mouiller le verre, aussi pour éviter les ruptures de la colonne liquide, le tube capillaire doit toujours être rempli de gaz, même si le thermomètre n'est pas utilisé à des températures élevées.

3. Dans les *thermomètres à résistance* le corps thermométrique est un fil en un métal pur ou plus rarement en un alliage métallique; la grandeur thermométrique est la *résistance électrique* du fil. La résistance électrique des métaux augmente avec la température; le rapport de l'accroissement de la résistance correspondant à une élévation de la température de 1° à la valeur de la résistance à 0 °C est le *coefficient de température de la résistance électrique*. Pour la majorité des métaux purs, ce coefficient est égal à 0,4 % environ (aux températures proches de la température normale). La variation de la résistance électrique des métaux avec la température n'est qu'approximativement linéaire. Les écarts à la loi linéaire sont particulièrement nets aux basses températures. Par suite la graduation des thermomètres à résistance n'est pas linéaire et on doit les graduer par rapport à un thermomètre à gaz.

Les métaux les plus utilisés dans la construction des thermomètres à résistance sont le platine et le cuivre purs. Un *thermomètre à fil de platine* peut être utilisé dans un intervalle de température compris entre 10 et 1100 °C, et le thermomètre à fil de cuivre entre la température de l'hydrogène liquide et 120 °C environ. La précision de ces thermomètres est différente aux différentes températures. Pour le thermomètre à fil de platine, la précision des mesures entre 20 et 70 K est de 0,01 K environ; elle atteint 0,001 K dans les mesures de faibles différences de température. La précision des mesures effectuées à l'aide du thermomètre à fil de cuivre est à peu près d'un ordre plus petite. On utilise aussi d'autres matériaux, par exemple le nickel (au-dessous de son point de Curie, qui se trouve à 376 °C), les alliages fer-nickel (70 % Ni-30 % Fe) dans la gamme de 0 à 600 °C. Pour la mesure de basses températures (de 3,4 à 273 K), on peut utiliser les thermomètres à fil d'indium pur.

La construction des thermomètres à résistance varie fortement suivant leurs destinations. Les thermomètres à fil de platine se présentent généralement sous forme d'un mince fil de platine (d'un diamètre de 0,05 à 0,1 mm, ayant à la température ordinaire une résistance de 10 à 100 ohms) enroulé sur un support en feuilles de mica, en porcelaine ou en quartz. Les extrémités du fil de platine sont reliées à l'aide de fils de cuivre à un appareil de mesure des résistances électriques, un point de Wheatstone (1802-1875) par exemple.

4. Un type spécial de thermomètre à résistance est le *thermomètre à semiconducteur* (*thermistance* ou *thermistor*). Le corps thermométrique est un semiconducteur tel le charbon ou un petit cristal de germanium. Les thermomètres à charbon ou à germanium sont utilisés aux températures inférieures à 20 K. La résistance électrique des semiconducteurs diminue lorsque la température augmente. Leur résistivité est des dizaines ou des centaines de fois plus grande que celle des métaux. Le coefficient de température de la résistivité des semiconducteurs est d'environ dix fois plus grand que pour les métaux. Grâce à ces propriétés les thermomètres à semiconducteur peuvent avoir des dimensions très faibles et une sensibilité plus grande que celle des thermomètres à résistance métallique. Ces thermomètres permettent de déceler des variations de température de quelques millièmes de degré.

5. Il existe des métaux et des alliages qui aux températures proches du zéro absolu passent de l'état *normal* à un état *supraconducteur*, caractérisé par une résistance électrique nulle. Cette transition est tellement brusque qu'on ne peut utiliser ces matériaux pour la réalisation de thermomètres à résistance. En thermométrie des basses températures on utilise cependant un thermomètre à résistance en bronze au phosphore dopé au plomb (quelques centièmes de pour cent de plomb). Comme la zone de transition de l'état normal à

l'état supraconducteur est large dans ce cas, la résistance décroît presque linéairement entre 7 et 1 K.

6. Nous avons déjà indiqué le principe de conception des couples thermo-électriques. Un thermomètre à couple thermo-électrique comporte deux fils *A* et *B* en métaux différents, dont les extrémités sont soudées ensemble (voir fig. 1). Si les soudures se trouvent à des températures différentes, le circuit du thermocouple est parcouru par un courant électrique. L'une des soudures dite *de référence* est

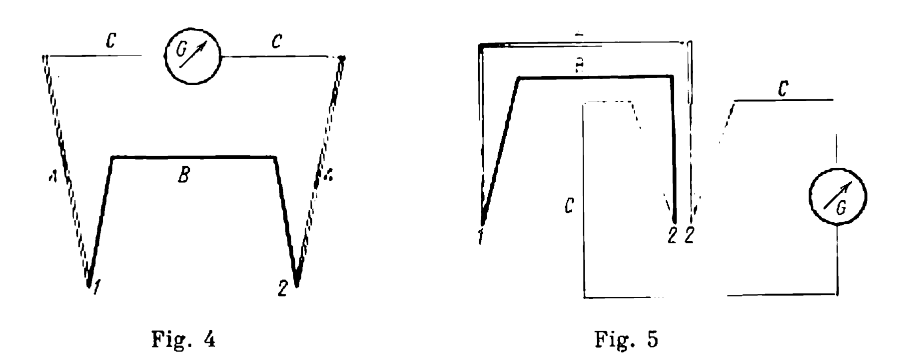


Fig. 4 Fig. 5

maintenue à température constante (température de la glace fondante par exemple). Cette température est dite *de référence*. L'autre soudure dite *de mesure* est mise en contact thermique avec le corps dont on cherche à mesurer la température. Pour mesurer la force électromotrice créée par les différences des températures des soudures, on branche dans le circuit un *millivoltmètre*. La valeur de la force électromotrice mesurée sert d'indication de la température du corps chaud. La graduation peut être effectuée à l'aide d'un thermomètre à gaz. Si la différence de température entre les deux soudures est petite, elle est proportionnelle à la force thermo-électromotrice engendrée.

Le schéma de principe de branchement d'un thermocouple est représenté sur la figure 4. Les fils *A* et *B* en métaux différents sont représentés l'un par un trait fort, l'autre par un trait double, les fils en cuivre *C* reliant le thermocouple au millivoltmètre sont donnés en traits fins. N'importe laquelle des soudures *1* et *2* peut faire office de soudure de référence ou de mesure. Ce qui importe c'est que les points de soudure des fils *A* et *B* avec les fils de cuivre *C*, et les contacts de ces fils *C* avec le millivoltmètre se trouvent tous à la même température; s'il n'en était pas ainsi le circuit serait parcouru par un courant thermo-électrique supplémentaire faussant les mesures. La figure 5 représente un schéma de montage plus correct d'un couple thermo-électrique. La soudure de référence *2,2* comporte en fait deux soudures, celle reliant le métal *A* au fil de cuivre et celle

reliant le métal B à un autre fil de cuivre. Ces deux soudures doivent être maintenues à température constante.

Les thermocouples utilisent des métaux nobles et des métaux vils; parmi ces derniers signalons les thermocouples à base de:

1) cuivre-constantan (thermocouple à utiliser entre —200 et +350 °C);

2) fer-constantan (thermocouple à utiliser de 0 à 750 °C);

3) chromel-alumel (thermocouple à utiliser entre —200 et 1100 °C);

4) chromel-constantan (thermocouple à utiliser entre 20 K et 1000 °C).

(L'alliage chromel contient 90 % de Ni et 10 % de Cr; l'alliage alumel contient 94 % de Ni, 3 % de Mn, 2 % de Al et 1 % de Si.)

Les thermocouples en métaux nobles sont les suivants:

1) thermocouples en platine-rhodium (utilisés jusqu'à 1400-1600 °C);

2) thermocouples en platine-iridium (utilisés jusqu'à 1500 °C);

3) thermocouples en iridium-rhodium (utilisables jusqu'à 2200 °C).

Ce sont les thermocouples en platine-rhodium qui présentent le plus d'intérêt pour la pratique. L'un des fils est en platine, l'autre est en alliage à 90 % de platine et à 10 % de rhodium. On utilise aussi des thermocouples dont les deux fils sont en alliages Pt-Rh de compositions différentes. Pour la mesure de très hautes températures (2600 à 3000 °C) on utilise des thermocouples en tungstène-rhénium.

Par un choix convenable des matériaux, les thermocouples peuvent assurer la mesure des températures comprises entre 4 et 3000 K avec une précision atteignant parfois ±0,01 °C et présentant une sensibilité allant jusqu'à 100 µV/°C pour les thermocouples métalliques et quelques µV/°C pour les thermocouples à semiconducteurs. Ce sont les dispositifs les plus appropriés pour mesurer de petites différences de température, avec une précision atteignant ±0,001 °C dans certains cas. Parmi leurs avantages, notons la facilité de leur fabrication, leur faible capacité calorifique et la courte durée de mise en équilibre thermique avec les corps étudiés. Leur principal inconvénient est la petitesse de la force thermo-électromotrice générée aux basses températures. La force thermo-électromotrice diminue avec la température et s'annule au zéro absolu. La diminution de la force électromotrice s'accompagne d'une diminution de la sensibilité du thermocouple. Ainsi, par exemple, pour le thermocouple cuivre-constantan, qui est le plus utilisé aux basses températures, la sensibilité est d'environ 40 µV/K à la température ordinaire, de 17 µV/K à 90 K et de 5 µV/K à 20 K.

7. La mesure des très hautes températures, se chiffrant par milliers de degrés, se heurte au fait évident qu'il n'existe pas de thermomètres suffisamment réfractaires pour supporter ces températures.

A des températures suffisamment hautes tous les corps fondent et on juge alors de leurs températures par étude du rayonnement qu'ils émettent. Le rôle de corps thermométrique est alors assumé par le corps rayonnant, la grandeur thermométrique étant l'*intensité du rayonnement émis*. Les dispositifs thermométriques utilisant ce principe sont les *pyromètres*. Leur fonctionnement est donc régi par les *lois de rayonnement* des corps incandescents, que nous étudierons plus tard dans le volume consacré à l'optique.

8. La mesure des très basses températures (au-dessous de 1 K) est également très difficile. La mise en contact du thermomètre avec le corps refroidi ne conduit à un équilibre thermique qu'au bout d'un temps très long. En outre, nombre de grandeurs thermométriques utilisées aux températures usuelles cessent d'être utilisables aux très basses températures: la pression des gaz devient infiniment petite, la résistance électrique ne dépend plus de la température, etc. Par suite on évalue la température du corps refroidi en étudiant la variation de ses propriétés physiques, les propriétés magnétiques par exemple. Mais même sur cette voie on se heurte à de grosses difficultés qu'on n'a pas encore réussi à surmonter complètement, consistant surtout à établir une corrélation entre la température ainsi mesurée et l'échelle thermodynamique.

§ 6. Échelle internationale pratique de température

Les difficultés expérimentales de la mesure des températures dans l'échelle thermodynamique absolue ont conduit à l'élaboration d'une *Echelle internationale pratique de température* (É.I.P.T.). L'objectif était de créer une échelle de température pouvant être mise en œuvre rapidement et simplement pour l'étalonnage des dispositifs techniques et scientifiques tout en assurant une reproduction aussi précise que pouvait se faire avec les moyens techniques modernes. Les unités de température de cette échelle pratique sont le kelvin et le degré Celsius, suivant le choix de l'origine de l'échelle. L'échelle ainsi créée a subi plusieurs mises à jour dont la dernière date de 1968.

L'échelle internationale pratique de 1968 est définie par 11 points fixes auxquels on a assigné des valeurs par convention (*points fixes de définition*). Les températures correspondant à ces points sont répertoriées dans le tableau 1. Entre ces points fixes de définition l'échelle de température s'établit à l'aide de *formules d'interpolation*, établissant une corrélation entre la température et les indications de thermomètres standards (thermomètre à résistance de platine, thermocouple Pt-Rh, pyromètre optique) qui avaient été préalablement gradués d'après ces points fixes. Tout le domaine de température que couvre l'Echelle internationale pratique de 1968 est subdivisé en

plusieurs intervalles et pour chacun de ces intervalles on recommande des procédés particuliers de reproduction des températures ainsi que des formules d'interpolation propres.

Dans l'intervalle compris entre 13,81 K (point triple de l'hydrogène) et 630,74 °C (point de solidification de l'antimoine) le dispositif standard est le thermomètre à résistance de platine. Cet intervalle est encore subdivisé en cinq intervalles plus petits à l'intérieur desquels on utilise des formules d'interpolation différentes pour un même thermomètre de platine. (Nous ne les indiquons pas pour ne pas encombrer le texte.)

Entre 630,74 °C et 1064 °C (température de solidification de l'or) l'É.I.P.T. est calibrée à l'aide du thermocouple Pt10 Rh/Pt. Si l'une des soudures du thermocouple est maintenue à 0 °C, la température t de l'autre soudure est liée à la force électromotrice $\mathscr{E}$ du thermocouple par la relation

$$\mathscr{E} = a + bt + ct^2,$$

les constantes a, b, c étant calculées à partir des mesures de $\mathscr{E}$ aux points de solidification de l'antimoine, de l'argent et de l'or.

Aux points fixes l'É.I.P.T. coïncide très exactement avec l'échelle thermodynamique ; dans les intervalles compris entre les différents points fixes les écarts entre les deux échelles sont tellement petits qu'on peut les négliger dans la majorité des mesures pratiques.

Au-dessus de la température de solidification de l'or, on utilise un pyromètre optique gradué par application des lois du rayonnement thermique des corps incandescents.

Dans l'intervalle de 0,8 à 5 K on fait appel à la mesure de la pression de la vapeur saturée d'hélium. Au-dessous de 0,8 K on mesure la température en mesurant soit la pression de la vapeur saturée de l'isotope ^{3}He (jusqu'à 0,4 K) soit la susceptibilité magnétique des sels paramagnétiques (jusqu'à $\sim 10^{-3}$ K).

§ 7. Les lois des gaz parfaits

1. *Sont parfaits les gaz qui vérifient rigoureusement les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac.* Ces lois s'expriment par les équations (4.1) et (4.3) avec une condition complémentaire que la constante α soit la même pour tous les gaz parfaits. Tous les autres gaz sont dits *réels.*

L'équation (4.1) reliant la température, la pression et le volume d'un gaz parfait en équilibre thermique est appelée *équation d'état* du gaz. La constante C qui y figure est proportionnelle à la masse et dépend de la nature chimique du gaz. Introduisons une nouvelle unité de mesure de la quantité de substance — la *mole* dont la masse est différente pour différentes substances matérielles. La mole d'une substance est la quantité de cette substance renfermant autant de

Tableau 1

Points fixes de définition de l'É.I.P.T.-68		Température K	Température °C
Point fixe	Point triple de H_2O	273,16	0,01
Primaires	Point fixe de H_2 *)	13,81	—259,34
	Point d'ébullition de H_2 *) pour 25/76 atm	17,042	—256,108
	Point d'ébullition de H_2 *)	20,28	—252,87
	Point triple de O_2	54,361	—218,789
	Point d'ébullition de O_2	90,188	—182,962
	Point d'ébullition de H_2O	373,15	100
	Points de solidification de		
	Sn	505,1181	231,9681
	Zn	692,73	419,58
	Ag	1235,08	961,93
	Au	1337,58	1064,43
Secondaires	Point d'ébullition de ^4He	4,215	—268,935
	Point triple de N_2	63,148	—210,002
	Point d'ébullition de N_2	77,348	—195,802
	Point de sublimation de CO_2	194,674	—78,476
	Point de solidification de Hg	234,288	—38,862
	Point de congélation de H_2O	273,15	0
	Point triple du phénoxybenzène	300,02	26,87
	Points de solidification de		
	In	429,784	156,634
	Bi	544,592	271,442
	Cd	594,258	321,108
	Pb	600,652	327,502
	Points de fusion de		
	Hg	629,81	356,66
	S	717,824	444,674
	Points de solidification de l'eutectique Cu-Al	821,38	548,23
	Sb	903,89	630,74
	Al	933,52	660,37
	Cu	1357,6	1084,5
	Ni	1728	1455
	Co	1767	1494
	Pd	1827	1554
	Pt	2045	1772
	Rh	2236	1963
	Ir	2720	2447
	W	3660	3387

*) Mélange d'équilibre d'ortho- et de parahydrogène.

Remarque. Toutes les températures indiquées dans ce tableau se rapportent à la pression de une atmosphère exception faite des températures des points triple et de la température d'ébullition de H_2 (17,042 K).

molécules que renferment d'atomes 12 g de l'isotope de carbone ^{12}C. Mille moles constituent une *kilomole.* Ainsi, par définition, une mole de n'importe quelle substance renferme le même nombre de molécules. On démontre en théorie cinétique des gaz que les gaz parfaits vérifient la *loi d'Avogadro* qui s'énonce comme suit: *dans les mêmes conditions de pression et de température, des volumes égaux de gaz parfaits contiennent un nombre égal de molécules.* Il s'ensuit qu'à température constante le produit PV pour une mole de n'importe quel gaz parfait a une valeur constante. Ce résultat constitue la base de la mesure en grammes de la valeur absolue d'une mole, ainsi que des masses moléculaires des gaz. Il a été établi qu'une mole d'oxygène contient environ 32 g d'oxygène, une mole d'azote 28 g d'azote, une mole d'hydrogène 2,016 g, etc. Ces nombres indiquent simultanément les *masses moléculaires* des substances concernées.

Jusqu'en 1961 les déterminations des valeurs des moles et des masses moléculaires étaient fondées sur l'*échelle d'oxygène.* On utilisait deux échelles — l'une *physique*, l'autre *chimique.* Dans l'échelle physique on attribuait au principal isotope ^{16}O une masse atomique exactement égale à 16. Dans l'échelle chimique on égalait à 16 la masse atomique moyenne du mélange naturel des isotopes d'oxygène. En spectrométrie de masse il est plus commode d'utiliser l'*échelle de carbone* pour la raison que le carbone forme un plus grand nombre de composés que l'oxygène. En 1961, l'Union internationale de Physique pure et appliquée adopta l'échelle de carbone. Dans cette échelle on attribue à l'isotope de carbone ^{12}C une masse atomique égale à 12. L'échelle de carbone ne diffère que fort peu de l'échelle physique d'oxygène.

Pour une mole ou une kilomole d'un gaz parfait, l'équation d'état prend la forme suivante:

$$pV = RT, \tag{7.1}$$

où la constante R a même valeur pour tous les gaz, en vertu de la loi d'Avogadro. C'est ce que fit remarquer D. I. Mendéléev (1834-1907). L'équation (7.1) est généralement appelée *équation de Clapeyron* (1799-1864); la constante R est dite *constante universelle des gaz.* On détermine sa valeur numérique en mesurant le volume V qu'occupe une mole de gaz parfait sous pression normale ($P = 1{,}01325 \times \times 10^6$ dynes/cm^2) et à une température de 0 °C ($T = 273{,}15$ K). Selon les données récentes $V = (22413{,}6 \pm 0{,}9)$ cm^3/mole. On tire de là $R = (8{,}31434 \pm 0{,}00035) \cdot 10^7$ erg/(K·mole) $= (8{,}31434 \pm \pm 0{,}00035)$ J/(K·mole) $= 0{,}0821$ l·atm/(K·mole).

Si le gaz contient ν moles, l'équation de Clapeyron s'écrira

$$PV = \nu RT. \tag{7.2}$$

2. Etablissons maintenant l'équation d'état d'un mélange de gaz parfaits. Nous utiliserons pour cela la *loi empirique de Dalton* (1766-1844). Soient plusieurs récipients de même volume V renfermant des gaz différents maintenus à la même température T. Dé-

signons par P_1, P_2, P_3, . . . les pressions de ces gaz. Quelle sera la pression P si on mélange tous les gaz dans le même volume V en maintenant la même température T? La loi de Dalton affirme que

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \qquad (7.3)$$

Les pressions P_1, P_2, P_3,... sont appelées *pressions partielles* des gaz du mélange. Ainsi d'après la loi de Dalton *la pression d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme de leurs pressions partielles.* Soit ν_i le nombre de moles du gaz i. On a $P_i V = \nu_i RT$. Par suite en multipliant par V les deux membres de la relation (7.3) on obtient

$$PV = \nu RT,$$

où ν est le nombre total de moles contenues dans le mélange gazeux: $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots$ On voit que l'équation d'état d'un mélange de gaz parfaits se présente sous la même forme que l'équation d'état d'un gaz parfait chimiquement homogène. Il s'ensuit que connaissant l'équation d'état d'un gaz parfait, on ne saurait décider s'il s'agit d'un gaz chimiquement homogène ou d'un mélange mécanique de gaz parfaits.

§ 8. L'équation d'état et ses applications à l'étude des processus infinitésimaux

1. L'expérience montre qu'à l'état d'équilibre thermodynamique il existe une relation fonctionnelle entre le volume V, la pression P et la température T non seulement pour les gaz parfaits, mais aussi pour les gaz réels et pour tous les corps physiquement homogènes et isotropes. Cette relation se laisse exprimer par l'équation

$$f(P, V, T) = 0. \qquad (8.1)$$

La forme de la fonction $f(P, V, T)$ est différente suivant les corps. La relation (8.1) est dite *équation d'état d'un corps.* Pour les gaz parfaits, l'équation d'état est l'équation de Clapeyron (7.1). Les gaz réels ne vérifient cette équation que de façon approchée, de sorte qu'on doit y apporter des corrections qui seront précisées au ch. VIII.

L'équation d'état est une des principales caractéristiques des propriétés macroscopiques des corps physiquement homogènes. Nous avons déjà indiqué dans l'introduction qu'on ne peut déduire l'équation d'état à partir des principes généraux de la thermodynamique. La thermodynamique utilise pour ses besoins les formes de l'équation d'état que fournit l'expérience ou qu'établit par le calcul la physique statistique.

2. L'existence de l'équation d'état implique qu'à l'équilibre thermodynamique les variations de P, V, T ne peuvent être indépendantes et sont nécessairement liées entre elles par une relation déterminée. Si les changements d'état sont infinitésimaux, on peut

établir cette relation même si on ne connaît pas la forme concrète de la fonction $f(P, V, T)$. Pour ce faire résolvons l'équation (8.1) par rapport à V par exemple, $V = V(P, T)$. En maintenant constante la température et en faisant varier la pression d'une quantité infiniment petite dP, le volume V s'accroîtra d'une quantité infiniment petite définie par l'expression

$$d_1V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

L'indice T placé près de la dérivée $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ sert à indiquer que lors de la dérivation de V par rapport à P la température T doit rester constante. Les dérivées obtenues par dérivation d'une fonction de deux ou de plusieurs variables par rapport à l'une d'elles, en supposant que les autres variables restent constantes, sont appelées en mathématiques *dérivées partielles.* Ainsi la quantité $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ est la dérivée partielle du volume par rapport à la pression à température constante. Si on maintient invariable la pression P et si on fait varier la température T d'une quantité infiniment petite dT, l'accroissement de volume qui en résulte sera

$$d_2V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT.$$

Si on fait varier simultanément la pression P et la température T, l'accroissement résultant du volume sera donné, à des infiniments petits d'ordre supérieur près, par la somme $dV = d_1V + d_2V$, soit

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT. \tag{8.2}$$

Cette relation résout le problème posé.

Comme la relation (8.2) est vérifiée pour tous les accroissements infiniment petits dP et dT, ces quantités peuvent être considérées comme des variables indépendantes. La formule (8.2) reste valable même si on impose des contraintes aux variations de P et de T. Supposons, par exemple, que le corps étudié participe à un processus dans lequel la pression P est une fonction déterminée de la température T; les quantités dP et dT cessent donc d'être indépendantes. Par exemple, pour un processus à volume constant $dV = 0$ et la relation (8.2) se transforme en

$$\left(\frac{dV}{dP}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0.$$

En résolvant cette équation par rapport à $\frac{\partial P}{\partial T}$, le résultat obtenu représentera la dérivée partielle $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ puisque dP et dT représentent les accroissements de pression et de température à volu-

me constant. Ainsi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}.$$

En vertu de la relation évidente

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T},$$

l'identité précédente peut s'écrire

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{8.3}$$

ou encore

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \tag{8.4}$$

3. Le lecteur devra bien se garder d'effectuer dans le premier membre de (8.4) la réduction par ∂P, ∂V et ∂T, car cela conduirait au résultat erroné $+1$ au lieu de -1. On ne peut effectuer une telle réduction parce que les quantités ∂P, ∂V, ∂T figurant aux numérateurs signifient autre chose que les mêmes quantités figurant aux dénominateurs. Par exemple, ∂V au dénominateur représente l'accroissement de volume résultant d'un accroissement ∂P de la pression à température constante. La quantité ∂V au numérateur représente, elle, l'accroissement de volume résultant d'un accroissement ∂T de la température à pression constante. Ces deux accroissements de volume étant différents, leur réduction ne peut se faire. Cependant un examen de la formule (8.4) montre qu'une telle « réduction » est formellement permise à condition de changer le signe de l'expression concernée.

La relation (8.3) rappelle la règle de dérivation de la fonction de fonction, mais s'en distingue par le signe moins dans le second membre. Cela tient toujours à ce que les quantités ∂V figurant au numérateur et au dénominateur de la relation (8.3) ont des significations différentes, comme indiqué ci-dessus.

4. La mise en œuvre de l'identité (8.3) ou (8.4) permet d'établir une relation entre le coefficient de dilatation thermique, le coefficient de température de la pression et le module de compression triaxiale d'une substance homogène et isotrope.

Le *coefficient de dilatation thermique* α est défini par le rapport de l'accroissement de volume d'un corps résultant de son échauffement de 1 °C à son volume V_0 à 0 °C, la pression P étant maintenue constante. Ainsi, par définition on peut écrire

$$\alpha = \frac{V_{T+1} - V_T}{V_0} \quad (P = \text{const}).$$

Comme en général le volume varie lentement avec la température, la définition ci-dessus ne diffère pratiquement pas de la définition suivante, théoriquement plus satisfaisante :

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{8.5}$$

Le *coefficient de température de la pression* β est défini par le rapport de l'accroissement de pression d'un corps résultant de son échauffement de 1 °C à la pression P_0 à 0 °C, le volume V étant maintenu constant. En passant de nouveau des accroissements finis aux dérivées, nous pouvons écrire

$$\beta = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{8.6}$$

Enfin on définit le *module de compression triaxiale K* (ou *module isotherme*) d'une substance par le rapport d'un accroissement infiniment petit de la pression à sa compression relative à température constante :

$$K = \partial P : \left(-\frac{\partial V}{V}\right)_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{8.7}$$

En vertu de l'identité (8.4) les trois quantités α, β, K doivent être liées par la relation

$$\frac{V_0}{P_0 V}\frac{\alpha K}{\beta} = 1. \tag{8.8}$$

L'expérience confirme cette relation et par suite l'existence d'une relation fonctionnelle entre P, V et T.

Prenons, par exemple, du mercure à 0 °C et à la pression atmosphérique normale. Son coefficient de dilatation thermique est

$$\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ {}^\circ\mathrm{C}^{-1},$$

le module isotherme de compression triaxiale est

$$K = 2{,}56 \cdot 10^5\ \text{atm}.$$

Par conséquent,

$$\beta = \frac{\alpha K}{P_0} = 46\ {}^\circ\mathrm{C}^{-1}.$$

Il s'ensuit que pour maintenir constant le volume du mercure lorsqu'on l'échauffe de 0 °C à 1 °C on doit lui appliquer une pression d'environ 46 atm.

5. Pour que l'identité (8.3) ou (8.4) soit vérifiée il importe peu de savoir quelle est la signification physique des quantités P, V et T. Ce sont des identités mathématiques exprimant sous forme différentielle l'existence d'une relation fonctionnelle entre P, V et T. Quelles que soient les quantités x, y, z liées par la relation $f(x, y, z) = 0$ il existe entre leurs dérivées partielles la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tag{8.9}$$

ou

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \qquad (8.10)$$

Ces identités mathématiques sont largement utilisées en thermodynamique.

§ 9. Paramètres macroscopiques

1. En mécanique classique l'état instantané d'un système mécanique est défini par les *coordonnées* et les *vitesses* des particules constituant le système. En physique moléculaire l'application directe de ce procédé de description de l'état des systèmes physiques impliquerait la détermination à tout instant des coordonnées et des vitesses de toutes les molécules, de tous les atomes, de tous les électrons, de tous les noyaux atomiques et de toutes les autres particules entrant dans la composition des corps. Un état ainsi défini est dit *état dynamique* ou *microscopique*. La mécanique quantique fournit un procédé de description différent que nous n'avons pas à préciser ici. Il importe de noter qu'une description aussi détaillée des états des systèmes macroscopiques renfermant un nombre énorme de particules est non seulement irréalisable, mais ne présenterait aucun intérêt. La notion d'état microscopique prise dans sa signification classique ou quantique n'est utile que dans la mesure où on peut la relier aux *propriétés macroscopiques* des corps et peut donc servir à les définir. La thermodynamique décrit les états d'équilibre des systèmes macroscopiques d'une façon beaucoup plus grossière à l'aide d'un petit nombre de *paramètres macroscopiques*. Ce sont notamment la pression, la densité, la température, la concentration, le volume du système, l'intensité des champs magnétiques et électriques, etc. L'état défini à l'aide de paramètres macroscopiques est désigné sous le nom d'*état macroscopique*. C'est dans ce sens que la thermodynamique entend la notion d'état. L'état d'équilibre thermodynamique d'un gaz, par exemple, en l'absence de champs de force extérieurs est entièrement défini par sa masse, sa nature chimique, sa pression et sa température. Le volume V qu'occupe le gaz n'est pas un paramètre indépendant et peut donc être calculé par l'équation d'état.

2. Pour mettre en évidence la signification des paramètres macroscopiques du point de vue de la physique moléculaire, prenons pour exemple la densité d'un corps gazeux, liquide ou solide. Délimitons en pensée, dans l'espace, une petite région de volume invariable V. Soit M la masse de substance contenue dans ce volume. La densité (ou masse spécifique) de la substance contenue dans le volume V est le rapport $\rho = M/V$. Par suite de l'agitation thermique le nombre de molécules ou d'atomes contenus dans le volume V et donc la masse M varient continuellement et de façon désordonnée avec le temps. La densité ρ varie elle aussi de façon désordonnée. Les va-

riations désordonnées de la densité ou de toute autre grandeur physique s'appellent *fluctuations*. Désignons par $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ les valeurs que prend la grandeur ρ aux instants $t_1, t_2, \ldots, t_n$. Par définition leur moyenne arithmétique est égale à $\frac{1}{n}(\rho_1 + \rho_2 + \ldots$ $\ldots + \rho_n)$. L'expérience montre que si les conditions extérieures restent inchangées, cette moyenne tend vers une certaine limite $\bar{\rho}$ à mesure que le nombre n et le temps d'observation $t_n - t_1$ croissent. Dans les descriptions macroscopiques c'est cette valeur $\bar{\rho}$ qui est adoptée pour la densité de la substance. Si le volume V ne renferme qu'une seule ou plusieurs molécules, les écarts des valeurs instantanées de ρ par rapport à sa valeur moyenne $\bar{\rho}$ deviennent comparables à la densité $\bar{\rho}$. A mesure que le volume V augmente, les écarts diminuent de plus en plus. Pour de grands volumes, contenant un nombre énorme de molécules, les fluctuations de la densité sont presque imperceptibles. Remarquons que la thermodynamique phénoménologique ne tient pas compte des fluctuations.

Les autres paramètres macroscopiques, la pression des gaz par exemple, se comportent comme la densité. La pression qu'exerce un gaz sur la paroi du récipient qui le contient résulte des chocs contre cette paroi de molécules animées de vitesses thermiques. Considérons une petite partie de la paroi d'aire S. Soit F la valeur instantanée de la force qu'appliquent sur cette aire les molécules. La force rapportée à l'unité d'aire est $P = F/S$. La grandeur P tout comme la densité fluctue dans le temps de façon désordonnée. En thermodynamique on considère non pas les valeurs instantanées, mais les valeurs moyennes de P rapportées à des intervalles de temps beaucoup plus longs que la durée d'un choc, l'intervalle entre deux chocs consécutifs des molécules contre la paroi ou tout autre temps caractéristique. Dans les études macroscopiques c'est cette valeur moyenne $\bar{P}$ qui représente la pression du gaz. Le fait que nos instruments de mesure grossiers enregistrent la pression comme une force continue dans le temps et distribuée sur l'aire de façon continue tient à ce que le nombre de molécules bombardant la surface exposée est extrêmement grand et que les molécules sont très petites. Lorsque la sensibilité des instruments de mesure utilisés est suffisamment grande on arrive à enregistrer des fluctuations spontanées et désordonnées de la pression qui sont des fluctuations thermiques.

Ces exemples montrent que les paramètres thermodynamiques macroscopiques sont assimilables aux *valeurs moyennes* (au cours d'un temps long) de certaines fonctions caractérisant l'état dynamique du système. La thermodynamique phénoménologique n'a affaire qu'à des grandeurs moyennes que nous noterons ρ, P, V, ... sans les affubler d'un trait ou de tout autre signe de moyenne.

3. Les paramètres macroscopiques servant à définir l'état du

système et ses rapports avec les corps environnants se subdivisent en paramètres intérieurs et extérieurs. Les premiers définissent l'état interne du système, tandis que les seconds caractérisent les corps et les champs de force extérieurs exerçant leurs actions sur le système. Donnons quelques exemples de paramètres intérieurs et extérieurs.

Considérons un gaz contenu dans un ballon à parois solides. Son volume est défini par la position des corps extérieurs que sont les parois ; c'est donc un paramètre extérieur. La pression qu'exerce le gaz sur la paroi du ballon dépend des vitesses de mouvement thermique de ses molécules; c'est donc un paramètre intérieur. Si le gaz est bi- ou polyatomique, ses molécules se dissocient au chauffage, c'est-à-dire se scindent en atomes ou groupes d'atomes. Si on pousse l'échauffement les atomes du gaz s'ionisent, se scindent en ions chargés et en électrons. Le rapport du nombre de molécules dissociées à leur nombre total caractérise le *degré de dissociation* des molécules des gaz. On définit de même le *degré d'ionisation* qui est le rapport du nombre d'atomes ionisés au nombre total d'atomes. Le degré de dissociation et le degré d'ionisation sont des paramètres intérieurs. Dans un champ électrique le gaz se polarise et dans un champ magnétique il s'aimante, ce qui se traduit par l'apparition chez les gaz d'un moment électrique ou d'un moment magnétique. Ces grandeurs sont des paramètres intérieurs. Les intensités des champs électrique et magnétique extérieurs auxquels est soumis le gaz sont évidemment des paramètres extérieurs.

Considérons maintenant un gaz contenu dans un cylindre muni d'un piston mobile. Plaçons sur le piston un poids Q. Si l'aire du piston est S, le poids Q exerce sur l'unité de surface du piston une pression $P = Q/S$. Ainsi définie la pression P est un paramètre extérieur puisqu'elle résulte de la présence d'un corps extérieur — le poids Q. Le volume V du gaz dépend de la position de la paroi mobile, c'est-à-dire du piston. Mais le volume V devient alors un paramètre intérieur puisque la position du piston chargé dépend de la pression intérieure exercée par le gaz sur le piston.

A l'état d'équilibre thermodynamique chacun des paramètres intérieurs est une fonction univoque des paramètres extérieurs et de la température du système. Cette proposition résulte d'une généralisation des faits expérimentaux. L'équation d'état en est un exemple. Le paramètre intérieur — ici c'est la pression du gaz P, est défini de façon univoque par la température du gaz et par le paramètre extérieur qui est le volume V du récipient dans lequel se trouve le gaz. La proposition générale que nous venons de formuler est l'un des principaux postulats de la thermodynamique axiomatique. L'équation exprimant la relation fonctionnelle entre les paramètres intérieurs et extérieurs d'un système en équilibre thermodynamique est appelée *équation généralisée d'état du système.*

CHAPITRE II

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

§ 10. Introduction

Le *premier principe de la thermodynamique* exprime la conservation de l'énergie dans les phénomènes macroscopiques où la température est l'un des plus importants paramètres caractérisant l'état des corps qui y participent. La conception de ce principe remonte aux années quarante du XIXe siècle, lorsqu'il fut bien établi que la chaleur n'était pas une substance matérielle mais un certain *mouvement interne* aux corps.

En mécanique l'énergie totale se compose de l'énergie cinétique du mouvement macroscopique et de l'énergie potentielle des corps macroscopiques dans les champs de force extérieurs. On démontre en mécanique que dans tout système isolé l'énergie mécanique totale se conserve, autrement dit que la quantité d'énergie y est invariable. Cette assertion n'est valable que si les forces qui agissent dans le système sont *conservatives*. En présence de forces dissipatives (les forces de frottement) l'énergie mécanique d'un système fermé diminue. L'expérience montre cependant que le travail des forces dissipatives s'accompagne toujours d'une production de chaleur. Il apparaît que le principe de la conservation de l'énergie reste valable en présence de forces dissipatives à condition d'introduire une nouvelle forme d'énergie — l'*énergie* dite *interne* ou, ce qui est moins heureux, *énergie thermique*. C'est à la découverte de ce principe généralisé de la conservation de l'énergie que travaillèrent R. Mayer (1814-1878), Joule (1818-1889), Helmholtz (1821-1894) et d'autres savants.

Du point de vue atomistique, les écarts à la loi mécanique de conservation de l'énergie résultent de ce que la mécanique macroscopique laisse échapper certains mouvements et certaines interactions. Elle ne tient aucun compte ni des *mouvements internes des atomes et des molécules*, ni des forces d'interaction s'exerçant entre ceux-ci. Les forces dissipatives ne conviennent qu'à la description des mouvements macroscopiques. Dans le microcosme des atomes et des molécules il n'y a plus de forces dissipatives, n'y existent que des forces conservatives et gyroscopiques. Du point de vue atomistique, tout corps est un système conservatif constitué d'un nombre énorme de particules — atomes et molécules. La loi mécanique de conser-

vation de l'énergie ne s'appliquera à un tel système que si l'on tient compte, à côté de l'énergie de son mouvement macroscopique, de l'*énergie du mouvement désordonné des atomes et des molécules.* C'est ce dernier mouvement qui constitue la chaleur. La thermodynamique phénoménologique, pour être conséquente, doit introduire la notion généralisée d'énergie mécanique à partir d'une généralisation des faits expérimentaux sans recourir aux conceptions atomistiques. Notre premier objectif sera d'introduire cette notion généralisée d'énergie mécanique.

§ 11. Processus quasi statiques

1. Les méthodes théoriques de la thermodynamique font largement appel aux transformations dites *quasi statiques* qui sont des transformations idéalisées constituées par une succession continue d'états d'équilibre.

A titre d'exemple prenons un cylindre fermé par un piston mobile s'y déplaçant sans frottement. Lorsque le cylindre contient un gaz, le piston est maintenu dans sa position d'équilibre par une charge Q reposant sur le piston (fig. 6). Si on diminue ou si on augmente la charge portée par le piston, l'équilibre sera rompu. En résultent un mouvement compliqué du gaz et des oscillations du piston qui s'amortissent au bout d'un certain temps le système revenant à un état d'équilibre. Ces processus hors d'équilibre sont très compliqués; les processus quasi statiques sont beaucoup plus simples. Pour provoquer une dilatation ou une compression quasi statique du gaz, il suffit d'imaginer que les variations de la charge Q du piston sont réalisées en enlevant ou en ajoutant des portions de charge infiniment petites. On peut s'imaginer, par exemple, que la charge est constituée par du sable fin. Si on enlève ou si on ajoute un grain de sable, l'équilibre ne sera qu'infiniment peu perturbé. Dès que l'équilibre sera rétabli, nous enlèverons un nouveau grain de sable. En répétant de nombreuses fois cette opération, on peut arriver à décharger totalement le piston ou au contraire augmenter sa charge d'autant de fois qu'on le veut. Lorsque la charge aura ainsi varié, le volume du gaz variera d'une quantité finie. Cette transformation est composée d'une succession de transformations infinitésimales, chacune d'elles ne perturbant qu'infiniment peu l'état d'équilibre. A la limite où la masse de chaque grain de sable tenderait vers zéro et leur nombre tendrait vers l'infini, on aboutit à une transformation infiniment lente composée d'une succession d'états d'équilibre.

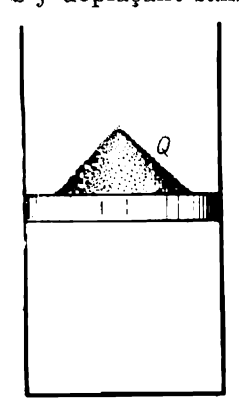


Fig. 6

Cette transformation limite est appelée transformation *réversible*. En toute rigueur on devrait distinguer les transformations réversibles et les transformations quasi réversibles. Mais comme les transformations parfaitement réversibles n'existent pas dans la nature, dans la majorité des cas on désigne les transformations quasi réversibles sous le nom de transformations réversibles. C'est ce que nous ferons chaque fois que cela ne tire pas à conséquence.

2. L'intérêt des transformations quasi statiques réside en ce que leur mise en œuvre simplifie grandement les études thermodynamiques. En effet, pour donner une description de l'état instantané d'un système effectuant une transformation quasi statique, il faut utiliser *autant de paramètres que pour décrire un état d'équilibre*. Pour un gaz il suffit d'utiliser deux paramètres seulement, le volume et la température par exemple. Pour un système plus compliqué le nombre de paramètres sera plus grand, mais en général ce nombre ne sera jamais grand. Par contre, la description de l'état d'un système effectuant une transformation compliquée, qui n'est pas quasi statique (par exemple, écoulement turbulent d'un fluide) exige d'une façon générale la mise en œuvre d'un *nombre infini* de paramètres.

Dans le sens rigoureux du terme, les transformations quasi statiques ne se réalisent jamais dans la Nature. Ce sont des abstractions dont on peut se rapprocher aussi près qu'on le veut. Nombreuses sont les transformations réelles évoluant à des vitesses finies que l'on peut considérer comme approximativement quasi statiques. Telles sont, par exemple, les transformations de dilatation des gaz dans les cylindres des moteurs thermiques ou des compresseurs. La formation des zones de condensation et de dilatation de l'air dans une onde sonique peut également être considérée comme une transformation approximativement quasi statique.

3. En thermodynamique on a souvent affaire aux transformations quasi statiques suivantes: 1) *transformations isochores* — celles qui évoluent à volume constant (V = const) ; 2) *transformations isobares* — celles qui évoluent à pression constante (P = const) ; 3) *transformations isothermes* — celles qui évoluent à température constante (T = const). Comme toutes les transformations quasi statiques, ces trois transformations se laissent représenter graphiquement par des lignes continues (voir paragraphe suivant). Les courbes correspondantes s'appellent: l'*isochore* (V = const), l'*isobare* (P = const), l'*isotherme* (T = const).

§ 12. Travail macroscopique

1. Considérons de nouveau un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile (fig. 7). Calculons le travail infiniment petit ou *travail élémentaire* δA fourni par le gaz lors d'une dilatation quasi statique infiniment petite donnant lieu à une augmentation

de volume dV. La force de pression qu'exerce le gaz sur le piston est $F = PS$, S étant l'aire du piston. Si le piston se déplace d'une distance dx, le gaz fournit un travail $\delta A = F\,dx = PS\,dx$, soit

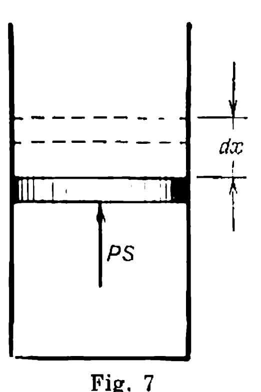


Fig. 7

$$\delta A = P\,dV, \qquad (12.1)$$

où dV est l'accroissement de volume $dV = S\,dx$.

La formule (12.1) est vérifiée dans le cas général des variations quasi statiques de volume de n'importe quel corps soumis à une pression extérieure constante. Imaginons, par exemple, que le gaz est contenu dans une enveloppe à parois élastiques susceptibles de se dilater de façon quasi statique (fig. 8). Lorsque l'élément de surface dS de l'enveloppe se déplace de dn le long de la normale à dS, le gaz fournit un travail égal à $P\,dS\,dn$ ou $P\,dV$, où $dV = dS\,dn$ est le volume élémentaire (région hachurée sur la figure 8). Pour trouver le travail élémentaire δA correspondant au déplacement de tous les éléments de l'enveloppe élastique, il suffit d'intégrer l'expression $P\,dV$ sur le volume de la couche comprise entre deux positions infiniment voisines de la paroi élastique. Comme la pression est partout la même, on peut la sortir de sous le signe d'intégration, ce qui conduit à $\delta A = P \int dV = P\,\Delta V$, où ΔV est le volume de la couche que nous venons de définir et qui est égal à l'accroissement de volume du gaz dans le processus considéré. En utilisant la notation dV on retrouve la formule (12.1). La démonstration que nous venons de faire reste valable si au lieu d'un gaz on avait placé dans l'enveloppe élastique n'importe quelle autre substance se trouvant sous une pression constante. L'existence de l'enveloppe elle-même n'est pas essentielle, car la surface du corps peut fort bien faire office de l'enveloppe.

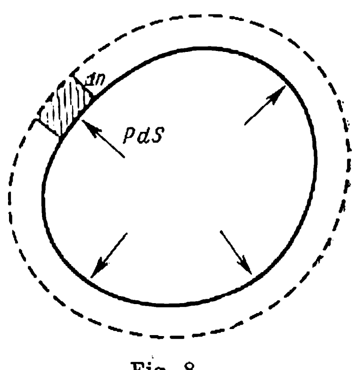


Fig. 8

Si la transformation est quasi statique, la pression intérieure P du gaz est à la limite toujours égale à la pression extérieure P_{ext} s'exerçant sur le piston. Ce n'est qu'à cette condition que l'on peut caractériser l'état interne d'un gaz par deux paramètres P et V et ce n'est qu'alors que la transformation peut évoluer avec une lenteur infinie et être réversible. S'il n'en est pas ainsi, on voit appa-

raître un mouvement macroscopique accéléré de vitesse finie du piston et de certaines parties du gaz ; pour décrire l'état interne du gaz il faudrait utiliser alors un nombre infini de paramètres. Si la pression extérieure s'exerçant sur la totalité de la surface du système est partout la même, mais la transformation n'est pas quasi statique, le travail fourni par les forces extérieures sera donné par

$$\delta A_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}}\, dV. \qquad (12.2)$$

Pour une transformation quasi statique $P_{\text{ext}} = P$ et par suite $\delta A_{\text{ext}} = -\delta A$. Pour les transformations hors d'équilibre évoluant avec accélération, ce dernier résultat ne s'applique généralement pas et le travail fourni par les systèmes ne peut s'exprimer simplement. Ainsi la formule (12.1) ne concerne que les transformations quasi statiques. Dans ce paragraphe nous ne considérerons que des transformations quasi statiques.

2. Pour passer du travail élémentaire δA au travail correspondant à une transformation finie, il faut calculer l'intégrale

$$A = \int P\, dV. \qquad (12.3)$$

Ce calcul ne peut se faire que si la pression est une fonction définie du volume V. Or, d'après l'équation d'état, P dépend non seulement de V, mais encore de T. En faisant varier, lors des transformations, la température de différentes façons, on peut faire passer le système de l'état initial à l'état final par un nombre infini de procédés différents. A chacun de ces procédés correspond sa propre fonction $P = P(V)$ et donc sa propre valeur de l'intégrale figurant dans (12.3). Il s'ensuit que *le travail A ne peut être calculé en définissant l'état initial et l'état final du système, car il dépend également de la « voie » empruntée pour faire passer le système de l'état initial à l'état final.* On dit que les grandeurs de cette sorte *ne sont pas des fonctions d'état.* Par contre les grandeurs présentant des valeurs bien déterminées dans chaque état du système sont appelées des *fonctions d'état.* Un exemple en est la température d'un système se trouvant dans un état d'équilibre thermodynamique.

3. La méthode graphique convient particulièrement bien pour mettre en évidence toutes les particularités du problème étudié. Cette méthode se fonde sur le fait que l'état d'équilibre d'un corps physiquement homogène et isotrope est entièrement défini si on connaît deux de ses paramètres, V et P par exemple. La température T se laisse alors déterminer à partir de l'équation d'état $T = T(V, P)$. En portant le volume V en abscisses et la pression P en ordonnées, l'état du corps se laisse représenter par un point du plan VP ainsi défini. Lorsque le système est le siège d'une transformation quasi statique, son point représentatif décrit sur le plan VP une courbe continue. Une transformation quasi statique est

donc graphiquement représentée par une courbe continue. A la place des variables V, P on peut prendre les variables T, V ou T, P. Pour représenter l'évolution du travail il est cependant plus commode d'utiliser les variables V, P. Les états et les transformations hors d'équilibre ne peuvent être représentés par des points ou des courbes marqués sur un plan, car deux paramètres ne suffisent plus pour

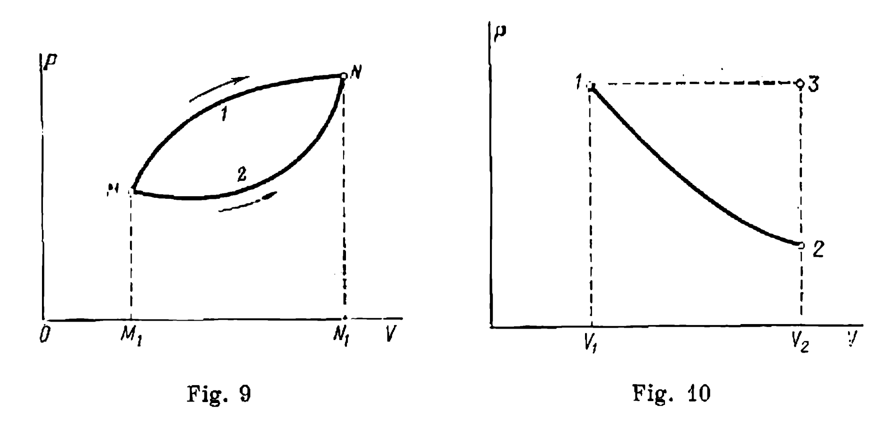


Fig. 9 Fig. 10

définir un état hors d'équilibre, puisque ceux-ci exigent en général la connaissance d'un nombre infini de paramètres.

Considérons le passage quasi statique d'un système de l'état M à l'état N le long de la courbe $M1N$ (fig. 9). Cette courbe caractérise la pression P comme une fonction bien définie du volume V. Par suite le travail A fourni par le système est défini de façon univoque. Il est numériquement égal à l'aire du « trapèze curviligne » $M_1M1NN_1M_1$. Si on fait passer le système du même état initial dans le même état final suivant une autre courbe $M2N$, le travail correspondant A_1 sera donné par une aire $M_1M2NN_1M_1$ différente. En général $A_1 \neq A$.

Calculons, par exemple, le travail fourni par une mole de gaz parfait lors de sa détente isotherme (i.e. à température constante). Pour fixer les idées considérons un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston mobile portant une certaine charge. Faisons décroître la charge de façon infiniment lente et continue tout en échauffant le gaz afin que sa température reste constante pendant la détente. Sous forme graphique la détente du gaz se traduit sur le plan VP par un segment d'hyperbole $PV = RT =$ const (fig. 10). Le travail fourni par le gaz est égal à

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad (12.4)$$

Pour faire passer le gaz de l'état initial *1* dans l'état final *2* on peut utiliser un nombre infini d'autres procédés. On peut, par exemple, maintenir constante la pression (ce qui revient à maintenir constante la charge appliquée sur le piston) et par échauffement du gaz augmenter son volume jusqu'à la valeur $V = V_2$. Sur la figure 10 ce processus est représenté par la droite horizontale *1—3*; le travail fourni par le gaz est alors $A_1 = P_1 (V_2 - V_1)$. Ensuite, après avoir immobilisé le piston, on refroidira le gaz jusqu'à ce que sa pression devienne égale à P_2. Ce processus ne s'accompagne d'aucun travail; sur la figure 10 il est représenté par la droite verticale *3—2*. Ainsi le système parvient dans le même état final *2* ayant fourni un travail $A_1 = P_1 (V_2 - V_1) > A$. Cet exemple montre bien que le travail fourni dépend non seulement des états initial et final, mais encore du procédé utilisé (ou du chemin suivi) pour faire passer le système de l'état initial à l'état final. On en conclut que le travail n'est pas une fonction d'état.

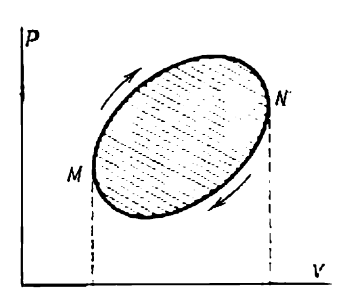


Fig. 11

4. Si à la suite de plusieurs transformations (ou processus) le système se trouve ramené à son état initial, on dit que le système a parcouru un *cycle* ou effectué une *transformation cyclique*. Un processus cyclique quasi statique se traduit sur le diagramme *VP* par une *courbe fermée* (fig. 11). Le travail fourni par un système ayant parcouru un cycle est numériquement égal à l'aire du cycle (surface hachurée sur la figure 11). Si le point figuratif de l'état du système parcourt le cycle dans le sens des aiguilles d'une montre, le travail fourni par le système est positif. Dans le cas où le parcours se fait dans le sens contraire des aiguilles d'une montre, le travail est négatif.

5. Nous avons trouvé l'expression du travail élémentaire et avons précisé ses propriétés dans le cas d'un gaz ou d'une substance homogène et isotrope soumise à une pression extérieure invariable. Comme l'état interne de tels systèmes est défini par deux paramètres tels P et V, on peut les désigner sous le nom de ***systèmes simples*** ou de ***systèmes à deux degrés de liberté***. Il existe des systèmes à plusieurs degrés de liberté, dont l'état interne est défini par la température T et plusieurs paramètres extérieurs $a_1, a_2, \ldots, a_n$. Dans ce cas le travail dépend encore du chemin suivi pour faire passer le système de l'état initial à l'état final, mais à la place de la formule (12.1) on écrira

$$\delta A = A_1\, da_1 + A_2\, da_2 + \ldots + A_n\, da_n, \qquad (12.5)$$

où A_1, A_2, . . . sont des fonctions des paramètres a_1, a_2, . . . et de la température T; on appelle ces fonctions *forces généralisées*.

Considérons, par exemple, une substance homogène et isotrope ayant la forme d'un parallélépipède droit (fig. 12). Si ses différentes faces sont soumises aux pressions normales P_1, P_2, P_3, le travail élémentaire fourni par le système est donné par l'expression

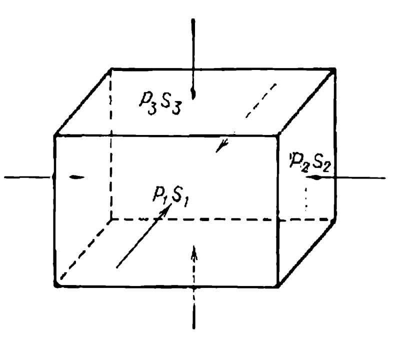


Fig. 12

$$\delta A = P_1S_1\,dx_1 + P_2S_2\,dx_2 + P_3S_3\,dx_3,$$

où dx_1, dx_2, dx_3 sont les accroissements des longueurs des arêtes du parallélépipède, et S_1, S_2, S_3 les aires des faces correspondantes. Les forces généralisées sont alors $A_1 = P_1S_1$, $A_2 = P_2S_2$, $A_3 = P_3S_3$.

§ 13. Premier principe de la thermodynamique appliqué à un système contenu dans une enceinte adiabatique

1. Soit un système thermodynamique placé dans une enceinte qui le sépare des autres corps. Nous supposerons que les parois de cette enceinte sont mobiles comme dans le cas d'un cylindre à piston mobile contenant un gaz. On peut modifier l'état du système contenu dans l'enceinte de plusieurs façons différentes. Un de ces procédés consiste en un *déplacement mécanique de l'une des parois de l'enceinte* ou, plus généralement, en une *variation des paramètres extérieurs* dont dépend, en plus de la température, l'état interne du système. En général ce procédé donne lieu à la production d'un travail mécanique. Le travail des forces extérieures lié au déplacement de la paroi ou à une variation des paramètres extérieurs est le *travail macroscopique* fourni au système par le milieu extérieur. Nous noterons ce travail par le symbole A_{ext} pour le distinguer du travail A fourni par le système lui-même. Dans le paragraphe précédent nous avons établi des formules pour le calcul de A ou de A_{ext} dans le cas de transformations quasi statiques pour lesquelles on a toujours $A = -A_{\text{ext}}$. Ici nous considérons un cas plus général où la transformation n'est pas nécessairement quasi statique, et donc $A \neq A_{\text{ext}}$.

La production d'un travail n'est pas nécessairement liée à une variation de volume du système. Ainsi dans les fameuses expériences

de Joule consacrées à la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur, les palettes fixes font partie du vase calorimétrique contenant le système étudié, par exemple de l'eau. Lorsqu'on met en mouvement les palettes mobiles, on fournit au système du travail mécanique qui se manifeste par l'échauffement de l'eau contenue dans le calorimètre.

Donnons un autre exemple où l'état interne d'un système se modifie lorsqu'on lui fournit du travail mécanique. Prenons un tube en plexiglas à parois épaisses à l'intérieur duquel glisse un piston bien ajusté. Attachons à la partie inférieure du piston un petit morceau de coton-poudre. En enfonçant rapidement le piston, l'air contenu dans le tube s'échauffe tellement que le coton-poudre s'enflamme (briquet pneumatique).

On peut modifier l'état des corps contenus dans une enceinte sans avoir à déplacer ses parois. Ainsi on peut porter l'eau du calorimètre de Joule ou l'air contenu dans le tube de plexiglas à la même température que celle atteinte par déplacement mécanique, à l'aide d'un bec à gaz. En définitive ces corps se trouveront dans les mêmes états finals. L'état des corps contenus dans une enceinte peut aussi être modifié en les soumettant à l'action de différents champs de force, le champ électrique ou le champ magnétique par exemple. D'une façon générale on peut modifier l'état des systèmes enfermés dans une enceinte en modifiant les paramètres extérieurs et la température des corps environnants.

2. Dans le § 1 nous avons introduit la notion d'enceinte adiabatique et donné quelques exemples d'enceintes approximativement adiabatiques. Donnons maintenant une définition plus précise de l'enceinte adiabatique. Une enceinte est dite *adiabatique* si l'état du système qui s'y trouve enfermé reste invariable quelles que soient les variations de la température des corps environnants, les paramètres extérieurs restant constants. Autrement dit, on ne peut modifier l'état du système enfermé dans une enceinte adiabatique qu'en faisant varier les paramètres extérieurs. Tout système contenu dans une enceinte adiabatique est dit *adiabatiquement isolé*.

3. La principale proposition qui permet à la thermodynamique de généraliser la notion d'énergie est la suivante. *Lorsqu'un système de corps se trouve dans une enceinte adiabatique, le travail fourni au système par les forces extérieures ne dépend que de ses états initial et final, sans dépendre du procédé mis en œuvre (ou du chemin suivi) pour le faire passer de l'état initial à l'état final.* Cette proposition ne contredit nullement l'assertion du § 12 selon laquelle le travail fourni dépend du chemin suivi dans les transformations. En effet nous envisageons ici non pas toutes les transitions possibles, mais seulement celles qui assurent l'isolement adiabatique du système.

Nous considérerons cette proposition comme un postulat exprimant le contenu du premier principe de la thermodynamique. Sa

validité est vérifiable par l'expérience. Les expériences directes confirmant la validité de ce postulat sont les expériences classiques de Joule consacrées à la détermination de l'*équivalent mécanique de la chaleur*. Elles sont universellement connues et il n'est donc pas utile de les décrire. Il importe cependant de bien préciser ce que démontrent ces expériences. Les parois du calorimètre utilisé dans les expériences de Joule peuvent être assimilées avec une bonne approximation à une enceinte adiabatique contenant de l'eau ou tout autre liquide. L'état du liquide se trouvant au repos dans le calorimètre est défini par deux paramètres, par exemple par la pression et la température. Dans ces expériences la pression était constante, de sorte que l'état du liquide au repos était complètement déterminé par la température qui dans ce cas est le seul paramètre variable. L'état du liquide contenu dans le calorimètre peut être modifié par différents procédés. On peut utiliser un système de palettes fixes et de palettes mobiles de formes différentes fabriquées en matériaux différents et on peut en modifier le nombre et la disposition, autrement dit on peut faire varier l'arrangement du calorimètre. On peut faire tourner les palettes à grande et à petite vitesse, d'une façon uniforme ou non uniforme. Le liquide se trouvant dans les états intermédiaires peut présenter un écoulement laminaire ou turbulent. Ces divers facteurs se répercutent sur la marche et sur la vitesse d'évolution du phénomène. Or les expériences de Joule ont montré que le travail mécanique qu'il faut fournir au système pour le faire passer d'un état strictement défini dans un deuxième état aussi bien défini, ne dépend pas du chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final. C'est là le résultat essentiel des expériences de Joule. Un autre résultat est la détermination de la valeur numérique de l'équivalent mécanique de la chaleur.

La justesse du postulat de base du premier principe de la thermodynamique ne découle pas seulement d'expériences directes comme celles de Joule. Ce postulat permet de tirer de nombreuses conséquences et des corrélations quantitatives sans avoir à connaître le mécanisme des phénomènes. C'est ce qui en fait toute sa valeur. La confirmation expérimentale de ces conséquences et de ces relations constitue une preuve plus sûre de la justesse du postulat que n'importe quelle expérience directe.

4. Nous avons encore une remarque à faire qui nous sera utile dans le paragraphe suivant. Lorsqu'on met en mouvement les palettes dans le calorimètre de Joule à parois adiabatiques, l'eau qui y est contenue *s'échauffe toujours, mais ne se refroidit jamais*. On ne peut faire revenir l'eau de son état final à son état initial d'une façon adiabatique par mise en rotation des palettes. Plus tard nous démontrerons, en nous appuyant sur le second principe de la thermodynamique, que si l'eau est adiabatiquement isolée, aucun procédé ne peut permettre de lui faire retrouver son état initial. Cette asser-

tion vaut pour n'importe quel système thermodynamique. Lorsqu'un système adiabatiquement isolé passe de l'état 1 à l'état 2, la transformation adiabatique inverse peut s'avérer irréalisable. Ainsi il n'est pas toujours possible de faire passer un système d'un état à un autre par une transformation adiabatique. Mais quels que soient les états 1 et 2 considérés, l'expérience montre que l'une des deux transformations adiabatiques est toujours possible, que ce soit de l'état 1 à l'état 2 ou de l'état 2 à l'état 1 *). Pour réaliser ces transitions entre états, les seules transformations quasi statiques ne suffisent plus et il faut faire intervenir des transformations adiabatiques hors d'équilibre. Considérons, par exemple, deux états de l'eau contenue dans le calorimètre de Joule: l'état 1 à 20 °C et l'état 2 à 30 °C. Comme la pression est maintenue constante dans le calorimètre, l'état de l'eau est complètement défini par sa température. Il est impossible de faire passer adiabatiquement l'eau de l'état 2 de plus haute température à l'état 1 de température plus basse, bien que la transformation adiabatique inverse de 1 à 2 soit possible et se réalise dans les expériences de Joule.

§ 14. L'énergie interne

1. La notion d'énergie interne ne s'applique qu'aux états d'équilibre des systèmes thermodynamiques. Nous supposerons donc dans tout ce qui suit que les états initial et final des systèmes sont des états d'équilibre. Quant aux transformations assurant le passage de l'état initial à l'état final, ils peuvent être hors d'équilibre, de même que tous les états intermédiaires du système.

On appelle énergie interne U d'un système une fonction d'état telle que son accroissement, lors des transformations évoluant dans une enceinte adiabatique, est égal au travail fourni au système par les forces extérieures pour le faire passer de l'état initial à l'état final. L'introduction de cette nouvelle fonction d'état résulte de ce que le travail fourni au système en régime adiabatique ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, mais ne dépend pas du procédé utilisé pour réaliser cette transition. Nous noterons par l'indice 1 l'état initial et par l'indice 2 l'état final. Pour un système placé dans une enceinte adiabatique, nous écrirons donc

$$U_2 - U_1 = A_{12}^{\text{ext}}, \tag{14.1}$$

*) Comme on le verra plus tard, le second principe de la thermodynamique introduit une nouvelle fonction d'état des systèmes, dénommée *entropie*, dont la mise en œuvre permet de formuler un critère général de la réalisabilité des processus envisagés. Selon ce critère, dans un système adiabatiquement isolé, les seuls processus possibles sont ceux pour lesquels l'entropie augmente ou reste invariable.

où U_1 et U_2 sont les énergies internes du système dans les états 1 et 2 et A_{12}^{ext} est le travail fourni par les forces extérieures au système lorsqu'il passe de l'état 1 à l'état 2 *en suivant un chemin quelconque.* Il va de soi que le terme « accroissement » doit être pris dans sa signification algébrique et non arithmétique. L'énergie interne d'un système peut croître ou décroître et le travail A_{12}^{ext} peut être positif ou négatif.

Il peut arriver que le passage adiabatique de l'état 1 à l'état 2 soit impossible. La définition (14.1) est alors dénuée de sens. Or nous avons signalé au paragraphe précédent que dans ce cas on peut s'attendre à la transformation adiabatique inverse de l'état 2 à l'état 1. C'est cette transformation-là que l'on doit utiliser pour déterminer la variation d'énergie interne, ce qui revient à remplacer la formule (14.1) par la formule

$$U_1 - U_2 = A_{21}^{ext}. \tag{14.2}$$

Ainsi, utilisant soit la transition adiabatique $1 \rightarrow 2$ soit la transition adiabatique inverse $2 \rightarrow 1$, on arrive toujours à déterminer la différence des énergies internes correspondant aux états 1 et 2 quelconques.

2. Comme toute énergie, l'énergie interne n'est déterminée qu'à une *constante additive* près. Le caractère non univoque de cette grandeur ne peut se répercuter sur le contenu réel des lois physiques. Ce n'est pas l'énergie elle-même mais les *différences* d'énergie correspondant à des états différents qui importent, puisque leurs valeurs ne dépendent pas du choix de la constante arbitraire. L'un des états, peu importe lequel, peut être pris pour état zéro et on posera que dans cet état l'énergie interne du système est nulle. L'énergie interne dans n'importe quel autre état devient alors parfaitement définie. On peut alors donner la définition suivante de l'énergie interne. *L'énergie interne d'un système se trouvant dans n'importe quel état d'équilibre est égale au travail que doivent fournir les forces extérieures pour faire passer le système par un procédé adiabatique quelconque de l'état zéro à l'état considéré.* Si la transformation envisagée est impossible, on aura recours à la transformation inverse et la définition ci-dessus devra être remplacée par la suivante. *L'énergie interne d'un système se trouvant dans n'importe quel état d'équilibre est égale au travail changé de signe que doivent fournir les forces extérieures pour faire passer le système par un procédé adiabatique quelconque de l'état considéré à l'état zéro.*

3. Si on adopte un autre état de référence, les valeurs de l'énergie interne de tous les autres états varieront d'une même quantité. Soient *O*, *O'* et *1* trois états arbitrairement choisis d'un système thermodynamique, les états *O* et *O'* étant les deux états de référence. Notons U_1 et U_1' les énergies internes du système à l'état *1* lorsqu'on les rapporte aux états de référence *O* et *O'*. Puisqu'il est

toujours possible de réaliser une transformation adiabatique assurant le passage d'un état quelconque à un autre état tout aussi arbitrairement choisi, on peut envisager les quatre cas différents représentés

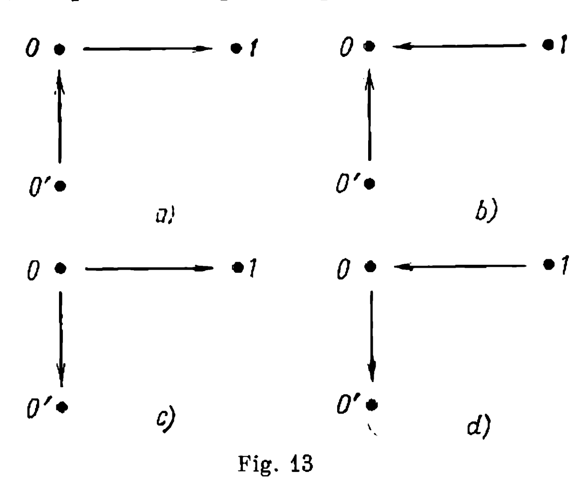


Fig. 13

sur la figure 13. Les flèches indiquent les sens des transformations adiabatiques. Dans le cas *a* nous choisirons, pour déterminer l'énergie U_1', la transformation adiabatique faisant passer le système de l'état O' à l'état *1* par l'état intermédiaire O, donc suivant le chemin $O'O1$. Par définition de l'énergie interne on a

$$U_1' = A_{O'O} + A_{O1},$$

$$U_1 = A_{O1}, \quad U_{OO'} = A_{O'O}.$$

Fig. 14

Par suite

$$U_1' - U_1 = U_{OO'}. \qquad (14.3)$$

Cette même relation s'applique à tous les autres cas. En effet dans le cas *d* le même raisonnement vaut pour la transformation inverse $1OO'$. Dans le cas *b* on peut envisager deux alternatives suivant que l'une ou l'autre des transformations adiabatiques $O' \to 1$ ou $1 \to O'$ est réalisable. Il suffit de considérer une seule transformation, par exemple la première (fig. 14). Pour une transformation adiabatique faisant passer le système de O' en O par l'intermédiaire de l'état *1*, on doit avoir

$$U_{OO'} = A_{O'1} + A_{1O} = U_1' - U_1,$$

résultat identique à (14.3). Nous voyons ainsi que la différence $U_1' - U_1$ ne dépend pas du choix de l'état *1*, n'étant déterminée

que par le choix des états O et O'. Or c'est ce que nous voulions démontrer. Le cas c est en tout point analogue au cas b.

4. Pour les processus quasi statiques $A^{ext} = -A$. On peut alors remplacer (14.1) par l'égalité

$$U_1 - U_2 = A \quad (14.4)$$

qui signifie que dans les transformations adiabatiques le travail fourni par le système l'est aux dépens de son énergie interne.

5. Nous voulons signaler une difficulté inhérente à notre procédé d'introduction de la notion d'énergie interne. Aux très hautes températures toutes les substances passent à l'état de gaz complètement ou partiellement ionisés, appelés plasma. Il n'existe donc aucun matériau pouvant constituer une enceinte adiabatique pour le confinement du plasma *).

Cet exemple montre qu'il n'est pas toujours possible de réaliser même approximativement un isolement adiabatique du système. Dès lors la notion d'enceinte adiabatique devient une abstraction vidée de tout contenu réel. Simultanément la définition de l'énergie interne fondée sur la mise en œuvre d'une enceinte adiabatique perd toute signification. Il n'existe qu'une seule voie pour surmonter cette difficulté : s'appuyer sur les conceptions de la théorie cinétique et moléculaire. Selon cette théorie, l'énergie interne d'un corps est définie comme la somme de l'énergie cinétique des mouvements internes des particules qui le constituent et de l'énergie potentielle des champs de force assurant l'interaction de ces particules (molécules, atomes, électrons, etc.). Néanmoins si les températures en cause ne sont pas trop grandes, la définition de l'énergie interne fondée sur la notion d'enceinte adiabatique est parfaitement utilisable et correspond d'ailleurs parfaitement à l'esprit de la thermodynamique axiomatique.

6. Il importe de remarquer que lorsqu'on invoque l'énergie interne on n'a à tenir compte ni des mouvements macroscopiques du système, ni des actions qu'exercent sur celui-ci les champs de force extérieurs. L'énergie interne ne dépend que des paramètres caractérisant l'état interne du corps et ne peut être affectée explicitement par ses mouvements macroscopiques ou par l'action des champs extérieurs. En toute rigueur la notion d'énergie interne ne concerne que les corps à l'état d'équilibre thermodynamique. On ne peut l'appliquer à des états hors d'équilibre que lorsque le système de corps considéré peut être subdivisé en des parties macro-

*) On ne peut assurer le confinement du plasma qu'à l'aide de champs de force. Dans les étoiles le confinement du plasma est réalisé par les champs de gravitation. Sur la Terre le problème du confinement de plasmas chauds fut posé à l'occasion des tentatives de produire de l'énergie au moyen d'une réaction de fusion contrôlable. On essaye de confiner le plasma par d'intenses champs magnétiques qui agissent sur les particules chargées constituant le plasma. Ce procédé ne permet cependant pas de réaliser un isolement adiabatique complet du système, ne serait-ce que parce que le plasma étant très chaud perd de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. D'autre part, les champs de confinement exercent une influence sur l'état du plasma et par suite modifient sa réserve d'énergie.

scopiquement petites, chacune se trouvant à l'instant considéré pratiquement dans un état d'équilibre. Les parties macroscopiquement petites du système peuvent être animées de vitesses différentes, être soumises à des pressions différentes et avoir des températures différentes. Dans ces conditions l'énergie totale du système se compose: 1) de l'énergie cinétique des mouvements de ses différentes parties macroscopiques, 2) de l'énergie potentielle du système par rapport aux champs de force extérieurs et 3) de son énergie interne.

L'énergie interne est elle-même égale à la somme des énergies internes des sous-systèmes macroscopiques résultant d'une subdivision imaginaire du système considéré et des énergies d'interaction de ces sous-systèmes. L'interaction entre les sous-systèmes est assurée par les *forces moléculaires* dont le rayon d'action est de 10^{-8} à 10^{-7} cm. Par suite l'énergie d'interaction mutuelle des sous-systèmes macroscopiques est proportionnelle à l'aire de leurs surfaces de séparation. Cette énergie est dite *énergie superficielle*. Dans la majorité des cas on n'en tient pas compte, car elle ne concerne que les molécules d'une couche limite de faible étendue dont le volume est très petit par rapport aux volumes des sous-systèmes. Dans cette approximation l'énergie interne jouit de la propriété d'***additivité***: l'énergie interne d'un système est égale à la somme des énergies internes de ses parties constitutives. Il n'est cependant pas toujours possible de négliger l'énergie superficielle. On ne peut le faire, par exemple, dans l'étude de la *tension superficielle* puisque ce phénomène est déterminé par l'existence de l'énergie superficielle.

Si l'enceinte adiabatique contenant le système est indéformable, le travail fourni par le système est nul, quelles que soient ses transformations. En l'absence des champs de force extérieurs, le système se comporte comme un système isolé ou fermé. Dans toutes les transformations l'énergie interne du système reste constante.

7. La définition thermodynamique de l'énergie interne donnée ci-dessus suggère un procédé de mesure de cette grandeur. On doit isoler adiabatiquement le corps et mesurer le travail fourni à ce corps par les forces extérieures lorsqu'il passe par un chemin quelconque de l'état de référence à l'état considéré ou dans le sens inverse. Ce procédé permet de trouver l'énergie interne en fonction des paramètres macroscopiques caractérisant son état actuel.

En procédant ainsi on réalisera une « graduation en énergie » de ce corps en ce sens qu'on fera correspondre à chacun de ses états une valeur bien déterminée de son énergie interne. Un corps ainsi « gradué » peut servir de calorimètre pour la mesure de l'énergie interne d'autres corps. En fait tout calorimètre est un corps placé dans une enceinte adiabatique indéformable qui a été préalablement graduée en énergie interne. Un tel corps est appelé *corps calorimétrique*. On placera dans la même enceinte les autres corps dont

on veut mesurer l'énergie interne. Une masse déterminée d'eau ou de tout autre liquide peut servir de corps calorimétrique. L'énergie interne des liquides ne dépend pratiquement que de la température puisque la pression est généralement maintenue constante ou ne varie que fort peu. Or du fait de la faible compressibilité des liquides, les petites variations de pression n'affectent pratiquement pas leurs énergies internes. Ainsi la mesure de l'énergie interne d'un corps se ramène à la mesure plus commode de sa température. Si la température du corps immergé dans le calorimètre est différente de la température de celui-ci, un processus d'égalisation des températures s'établit aussitôt. Les énergies internes du corps et du calorimètre varieront jusqu'à ce que la température du système devienne uniforme. L'énergie interne perdue par le corps sera égale à l'accroissement d'énergie interne du calorimètre, puisque le corps et le calorimètre constituent un système fermé dont l'énergie ne peut varier. Ainsi, connaissant la variation d'énergie interne du calorimètre, on détermine la variation correspondante de l'énergie interne des corps à étudier. Du point de vue de notre exposé les recherches classiques de Joule sur l'équivalent mécanique de la chaleur se ramènent à une graduation du calorimètre à circulation d'eau en unités mécaniques de l'énergie.

§ 15. Quantité de chaleur. Formulation mathématique du premier principe de la thermodynamique

1. Lorsqu'un système est enfermé dans une enceinte adiabatique, on ne peut faire varier son énergie interne qu'en lui fournissant un travail macroscopique; pour cela il faut faire varier les paramètres extérieurs. Dans le cas où le système ne serait pas isolé adiabatiquement, on pourrait faire varier son énergie interne sans lui fournir de travail macroscopique. Ainsi en mettant en contact un corps chaud avec un corps froid, on fait passer de l'énergie interne du premier corps au second, sans qu'aucun travail macroscopique ne leur soit fourni.

On appelle échange de chaleur le processus d'échange d'énergie interne par des corps en contact ne s'accompagnant d'aucune production de travail macroscopique. L'énergie transmise par échange de chaleur à un corps par le milieu ambiant est dite quantité de chaleur reçue par le corps.

La variation d'énergie interne se produisant lors d'un échange de chaleur est déterminée en fait par le travail de certaines forces extérieures. Mais ce n'est pas un travail macroscopique lié à la variation des paramètres macroscopiques extérieurs; c'est un *travail microscopique* résultant des travaux fournis par les forces moléculaires qu'exercent les molécules et les atomes du corps sur les molécules

et les atomes du milieu ambiant. Lorsqu'on met un corps en contact avec un gaz chaud, le transfert de chaleur du gaz au corps s'effectue grâce aux chocs des molécules du gaz avec les molécules du corps.

2. Nous allons donner maintenant une formulation mathématique du premier principe de la thermodynamique tenant compte des échanges de chaleur. Mettons le système thermodynamique I à étudier en contact thermique avec un système II (fig. 15). Plaçons le système global $I + II$ dans une enceinte adiabatique tout en veillant à ce que la frontière AB entre les systèmes I et II ne s'oppose pas aux échanges de chaleur. Dans ces conditions le système $I + II$ ne peut échanger de chaleur avec le milieu ambiant, mais rien ne s'oppose à l'échange de chaleur entre les systèmes I et II. Supposons encore que l'enceinte dans laquelle est placé le système II est indéformable, de sorte que le système II ne peut fournir aucun travail, tandis que le système I, lui, peut fournir du travail au milieu environnant. Sur la figure 15 le système I se présente sous forme d'un cylindre fermé par un piston mobile non conducteur de la chaleur. Les parois du cylindre sont adiabatiques tandis que son fond AB est perméable à la chaleur. Sur la figure les parois adiabatiques sont représentées par un trait double et la paroi conductrice AB par un trait simple.

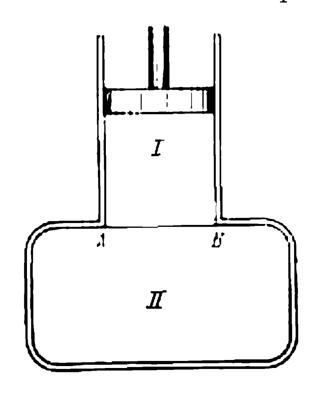


Fig. 15

Supposons que le système $I + II$ soit passé d'un état arbitraire 1 à un état 2 et qu'il ait fourni un travail A_{12} aux corps extérieurs. Ce travail a été produit par le seul système I. Or comme le système composé $I + II$ est adiabatiquement isolé, on a

$$A_{12} = (U_1 + U_1') - (U_2 + U_2'),$$

où U est l'énergie interne du système I et U' celle du système II. Comme c'est le comportement du seul système I qui importe, nous récrirons la relation précédente comme suit:

$$A_{12} = U_1 - U_2 + (U_1' - U_2').$$

Par définition la diminution d'énergie interne du système II est égale à la quantité de chaleur reçue par le système I au cours de la transformation considérée. En désignant cette quantité de chaleur par Q, nous avons par définition

$$Q = U_1' - U_2' = -\Delta U', \tag{15.1}$$

et la relation précédente s'écrit maintenant

$$Q = U_2 - U_1 + A_{12}. \tag{15.2}$$

Cette équation est l'expression mathématique du premier principe de la thermodynamique. Elle montre que *la chaleur Q reçue par le système est utilisée pour accroître son énergie interne d'une quantité $\Delta U = U_2 - U_1$ et pour fournir du travail au milieu extérieur.*

3. Pour mieux dégager la notion de quantité de chaleur, il est utile de faire la remarque suivante. Selon la définition donnée, *on évalue la grandeur Q en déterminant non pas le changement d'état du système I concerné, mais le changement d'état du système II avec lequel le système I échange de la chaleur.* S'il n'en était pas ainsi, la relation (15.2) aurait exprimé non pas une loi physique, mais une simple définition de la quantité de chaleur Q. Mais si on définit la grandeur Q par mesure de la variation de l'énergie interne du système II, la relation (15.2) est une assertion physique susceptible d'être vérifiée par l'expérience. En effet les trois grandeurs $U_2 - U_1$, A_{12} et Q figurant dans (15.2) peuvent être mesurées indépendamment les unes des autres, ce qui permet de vérifier si les résultats des mesures satisfont ou non à la relation (15.2). Rappelons que la notion quantitative de chaleur apparut à la suite de mesures calorimétriques où on évaluait la quantité de chaleur fournie à un corps en mesurant la variation de température du calorimètre après que celui-ci ait échangé de la chaleur avec le corps à étudier. Ces considérations cadrent bien avec la définition de Q, résultant de la relation (15.1), où le système II joue le rôle de calorimètre.

4. La relation (15.2) reste valable dans le cas général, i.e. quels que soient les changements d'état du système I. Quant à l'expression (15.1) elle doit être généralisée. Supposons, par exemple, que le système composé $I + II$ est placé dans une enceinte adiabatique et que l'enceinte entourant le système II est élastique. Dans ces conditions le système II peut fournir du travail. Si on désigne par A_{tot} le travail total fourni par le système composé $I + II$, on doit avoir

$$A_{\text{tot}} = U_1 - U_2 + (U_1' - U_2').$$

Ce travail total se compose du travail A_{12} fourni par le système I et du travail A_{12}' fourni par le système II: $A_{\text{tot}} = A_{12} + A_{12}'$. On peut donc mettre la relation précédente sous la forme (15.2) à condition de définir la grandeur Q par l'expression suivante:

$$Q = U_1' - U_2' - A_{12}'. \tag{15.3}$$

5. Appliquée à une transformation infiniment petite ou à une transformation quasi statique élémentaire, l'équation (15.2) s'écrit comme suit:

$$\delta Q = dU + \delta A \tag{15.4}$$

ou

$$\delta Q = dU + P\,dV. \tag{15.5}$$

Dans le cas d'une suite cyclique de transformations, c'est-à-dire d'un processus ramenant le système à son état initial, on a $U_2 = U_1$, d'où $Q = A$. Dans un processus cyclique toute la chaleur reçue par le système est utilisée pour fournir du travail au milieu extérieur.

Dans le cas où $U_1 = U_2$ et $Q = 0$, on a $A = 0$. Ceci signifie qu'*il est impossible d'imaginer une transformation dont l'unique résultat serait une production de travail ne s'accompagnant d'aucune variation des paramètres d'autres corps*. Le mécanisme qui aurait été capable de réaliser une telle transformation a été dénommé *perpetuum mobile*. Le premier principe de la thermodynamique affirme ainsi l'impossibilité de réaliser un perpetuum mobile. Durant des siècles d'innombrables tentatives furent faites pour élaborer un perpetuum mobile et comme elles se soldaient toujours par des échecs, l'impossibilité du perpetuum mobile fut érigée en principe équivalent au principe de la conservation de l'énergie.

6. Il est bien évident que les unités de mesure du travail et de l'énergie peuvent servir d'unités de mesure de la quantité de chaleur, mais historiquement il en fut tout autrement. Tant que la théorie cinétique de la chaleur ne fut pas admise, on utilisait pour ces grandeurs des unités de mesure spéciales. Tout autant pour la recherche théorique que pour la pratique industrielle il est commode de pouvoir utiliser les mêmes unités de mesure pour toutes ces grandeurs, afin d'éliminer entre toutes les relations les facteurs numériques représentant les coefficients de conversion des unités thermiques en unités mécaniques et vice versa pour la quantité de chaleur. Dans le système SI l'unité de quantité de chaleur est le *joule* et dans le système C.G.S. c'est l'*erg*. Du temps de la théorie de phlogistique on avait introduit une unité spéciale de quantité de chaleur — la *calorie*. *La calorie ou la gramme-calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de* 1 °C *la température de un gramme d'eau pure*. Mille calories constituent une *kilocalorie*. Pour être plus précis, on distinguait la calorie à 0°, la calorie à 15°, la calorie à 20° et ainsi de suite. La calorie à 20° était définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer la température de 1 g d'eau pure de 19,5 à 20,5 °C. Actuellement il n'est nul besoin d'avoir une unité de mesure spéciale pour la quantité de chaleur, de sorte que la calorie ne fait pas partie des unités de mesure des systèmes SI et C.G.S. ; c'est une *unité hors système*. Mais par suite des habitudes et du caractère concret de la calorie, on continue à l'utiliser dans certains cas particuliers. On utilise actuellement la *kilocalorie internationale* qui contient par définition 4,1868 kilojoules. La mil-

lième partie de celle-ci est la *calorie*. Il est utile de remarquer que la constante universelle des gaz R exprimée en calories est égale à

$$R = 1{,}9858 \text{ cal/(K·mole)} \approx 2 \text{ cal/(K·mole)}.$$

§ 16. Dans quel cas peut-on utiliser la notion de quantité de chaleur contenue dans un corps?

1. *La quantité de chaleur reçue par un corps n'est pas une fonction d'état.* Pour s'en rendre compte il suffit de considérer l'équation (15.3). En effet la différence $U_2 - U_1$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final, tandis que le travail A_{12} dépend du chemin suivi pour passer d'un état à un autre. Par suite la quantité de chaleur $Q = U_2 - U_1 + A_{12}$ dépend elle aussi du chemin suivi, donc du procédé qui avait été mis en œuvre pour ramener le système dans l'état considéré. Or cela signifie que la grandeur Q n'est pas une fonction d'état du système et que l'on peut amener le système dans l'état considéré par un nombre infini de procédés. Dans tous ces procédés on communique au système la même énergie interne, mais la répartition de cette énergie en travail et en chaleur fournie au système est différente suivant le procédé. Si on connaît l'état du système sans connaître le procédé mis en œuvre pour l'amener dans cet état, on ne peut connaître la quantité de chaleur emmagasinée dans le système pendant la transformation qui l'amena dans l'état considéré. En ce sens on ne peut parler de la quantité de chaleur emmagasinée ou contenue dans le corps. Mais on peut fort bien indiquer quelle réserve d'énergie interne renferme un système puisque celle-ci ne dépend pas du procédé qui avait été utilisé pour arriver à l'état considéré. Il ne convient cependant de parler de la quantité de chaleur fournie au corps que si on connaît la transformation qui amena le système dans l'état considéré.

L'analogie suivante peut aider à saisir le fond de la question. Soit un lac alimenté en eau par un fleuve et par les pluies. On peut fort bien évaluer la quantité d'eau qui est déversée journellement dans le lac par le fleuve et la quantité d'eau déversée par jour par les pluies. Mais il serait absurde d'affirmer, sans se référer au mode d'alimentation, que le lac contient tant de mètres cubes d'eau de rivière et tant de mètres cubes d'eau de pluie. Le lac ne contient qu'une seule sorte d'eau qui s'y accumule par des voies différentes. Il en est de même de l'énergie interne contenue dans un corps et il est dénué de sens de dire qu'elle comporte tant d'unités de travail et tant d'unités de chaleur. Quelles que fussent les transformations à la suite desquelles le corps accumula son énergie interne, sa subdivision en travail et en chaleur n'a pas de sens.

2. Un terme largement répandu est l'« énergie thermique ». En aucun cas on ne doit l'interpréter comme la quantité de chaleur mise en réserve par un corps lors d'un échange de chaleur. On doit

entendre par énergie thermique l'énergie interne d'un corps; le terme « énergie thermique » est donc superflu. Mais si on l'interprète correctement on peut l'utiliser afin de faire ressortir la filiation du terme scientifique « énergie interne » et des sensations physiologiques de chaud et de froid qui se trouvent à son origine. D'autre part, le terme « énergie thermique » exprime parfaitement bien le fait qu'il s'agit de l'énergie déterminée par le mouvement désordonné des molécules et des atomes à l'intérieur des corps. En thermodynamique tout corps ayant une réserve d'énergie thermique (interne) est appelé *source de chaleur*.

On dit aussi d'une source de chaleur qu'elle est un *réservoir de chaleur*. Mais dans ce dernier cas on doit entendre par chaleur l'énergie interne et non pas la quantité de chaleur accumulée par le corps par échange de chaleur. Ces ambiguïtés terminologiques, tout comme le terme « quantité de chaleur », sont un héritage de la théorie du phlogistique. Cette théorie considérait la chaleur comme un fluide hypothétique impondérable, contenu dans tous les corps et ne pouvant être ni créé ni détruit. On invoquait une loi de conservation du phlogistique analogue à la loi de la conservation d'une substance ordinaire. Dans le cadre de cette conception il était tout indiqué de parler d'une réserve de chaleur ou de phlogistique, sans avoir à préciser par quel procédé le corps fut amené dans l'état considéré. Ces conceptions aujourd'hui périmées subsistèrent longtemps dans les sciences, car elles se trouvaient confirmées par les mesures calorimétriques et certains phénomènes naturels. Aujourd'hui encore on raisonne souvent en calorimétrie comme s'il existait une « loi de conservation de la quantité de chaleur ». C'est ce que l'on fait lorsqu'on calcule la température d'un mélange de deux liquides ou la capacité calorifique des corps dans les mesures calorimétriques. Cette conception est utilisée également dans la théorie mathématique de la conductibilité thermique dont les fondements ont été établis par le mathématicien français Fourier (1768-1830) au début du XIX[e] siècle et dont l'œuvre conserve encore toute son importance. La théorie mathématique de la conductibilité thermique des corps solides et liquides part de l'idée que quelles que soient les transformations subies par les corps, la chaleur ne peut être ni créée ni détruite et ne fait que se déplacer d'une région de l'espace à une autre. Cette conception est contraire à la théorie mécanique de la chaleur, mais il existe des conditions où les phénomènes évoluent comme si cette conception était correcte. Il est non seulement historiquement intéressant de préciser ces conditions, mais il est nécessaire de le faire pour une meilleure compréhension des questions étudiées.

3. La notion de quantité de chaleur considérée comme une entité bien définie contenue dans les corps et conservative découle d'expériences où on imposait certaines limitations aux transformations du système. Considérons, par exemple, un système enfermé dans

une enceinte adiabatique. Subdivisons-le en pensée en deux sous-systèmes B et C en contact mutuel le long d'une certaine surface. Ni l'un ni l'autre sous-système n'est donc plus adiabatiquement isolé et si la transformation se produisant dans l'enceinte est quasi statique, l'application du premier principe aux deux sous-systèmes conduit aux résultats suivants:

$$Q^B = U_2^B - U_1^B + A^B,$$
$$Q^C = U_2^C - U_1^C + A^C,$$

où Q^B et Q^C sont les chaleurs reçues et A^B et A^C les travaux fournis par les sous-systèmes B et C. En supposant que l'énergie interne du système tout entier est égale à la somme des énergies internes des sous-systèmes: $U = U^B + U^C$, on obtient en additionnant les égalités ci-dessus:

$$Q^B + Q^C = (U_2 - U_1) + (A^B + A^C).$$

Le travail A^B fourni par le sous-système B se compose du travail fourni aux corps extérieurs et du travail fourni au sous-système C. Il en est de même du sous-système C. Du fait de l'égalité de l'action et de la réaction, le travail que B fournit à C est égal et opposé au travail que fournit C à B. Par suite ces travaux doivent être soustraits de la somme $A^B + A^C$, ce qui donne $A^B + A^C = A$, A étant le travail fourni par le système tout entier aux corps extérieurs. Par conséquent

$$Q^B + Q^C = U_2 - U_1 + A.$$

Mais pour le système adiabatiquement isolé $U_1 - U_2 = A$, et donc

$$Q^B + Q^C = 0.$$

La quantité de chaleur reçue par le sous-système B est égale et opposée à la quantité de chaleur reçue par le sous-système C. On en conclut que dans un système adiabatiquement isolé tout se passe comme si la « loi de conservation de la quantité de chaleur » était vérifiée.

Ce résultat s'applique à un cas plus général. Supposons qu'un système thermodynamique enfermé dans une enceinte adiabatique se compose de n sous-systèmes qui sont immiscibles, ne réagissent pas entre eux (chimiquement) et ont des températures différentes. Entre tous ces sous-systèmes ne peuvent se produire que des échanges de chaleur. En notant Q_i la chaleur reçue par le i-ème sous-système, on a

$$\sum_{i=1}^{n} Q_i = 0.$$

4. Etudions maintenant les transformations à volume constant et à pression constante. Ce sont des transformations de ce type qui furent à l'origine de la « loi de conservation de la quantité de chaleur », car toutes les expériences de calorimétrie étaient effectuées soit à volume constant, soit à pression constante, de même d'ailleurs que les études de la conductibilité thermique des corps. Si le volume est maintenu constant, le travail A_{12} est nul et la formule (15.2) se transforme en

$$Q = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (V = \text{const}). \tag{16.1}$$

Si on maintient constante la pression, on a $A_{12} = P(V_2 - V_1) = \Delta(PV)$, d'où

$$Q = \Delta U + \Delta(PV).$$

Introduisons une nouvelle grandeur définie par

$$I = U + PV. \tag{16.2}$$

Il est clair que cette grandeur est une fonction d'état, puisque les grandeurs U, P, V le sont. On peut écrire alors

$$Q = I_2 - I_1 = \Delta I \quad (P = \text{const}). \tag{16.3}$$

La fonction I joue en thermodynamique un rôle fort important; on l'appelle *enthalpie*. Parfois on l'appelle *contenu de chaleur*, mais, ce terme étant malencontreux, nous ne l'utiliserons pas. *On peut définir l'enthalpie comme la fonction d'état dont l'accroissement dans une transformation isobare représente la chaleur reçue par le système.*

Ainsi, à volume constant, la chaleur Q est égale à l'accroissement de l'énergie interne du système, tandis qu'à pression constante la chaleur Q correspond à l'accroissement de l'enthalpie du système. Dans les deux cas la grandeur Q ne dépend pas du chemin suivi et dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système. C'est pour cela qu'en se fondant sur les résultats d'expériences effectuées à volume ou à pression constants, on avait été conduit à concevoir une grandeur Q qui, étant contenue dans le corps, ne dépendait pas du procédé mis en œuvre pour le faire passer de son état de référence à l'état considéré. La signification de la grandeur Q est différente suivant qu'on envisage des transformations à volume constant ou à pression constante. Dans le premier cas Q représente l'énergie interne et dans le second l'enthalpie. Or comme les premières expériences concernaient des corps solides et liquides caractérisés par de faibles coefficients de dilatation thermique, les expérimentateurs ne purent s'apercevoir de cette distinction. Dans les deux cas il y a conservation de la grandeur Q, mais cette conservation se ramène à la loi de conservation de l'énergie.

5. Puisque ni la chaleur ni le travail ne sont pas des fonctions d'état, nous noterons les quantités infiniment petites de chaleur et de travail δQ et δA et non pas dQ et dA, afin d'indiquer que les

quantités δQ et δA ne sont pas des différentielles totales et ne peuvent donc être représentées toujours comme des accroissements infiniment petits d'une fonction d'état. On ne peut le faire que dans des cas particuliers, par exemple pour δQ dans le cas des transformations à volume constant ou à pression constante. Les quantités δQ et δA sont des quantités infinitésimales, mais ne sont pas des accroissements de fonctions déterminées. Par contre les accroissements infiniment petits d'énergie interne, d'enthalpie, de pression, de volume, de température, etc., seront notés dU, dI, dP, dV, dT, etc., afin de bien marquer que ces quantités sont des *différentielles totales* et peuvent donc être toujours considérées comme des accroissements infiniment petits des fonctions d'état U, I, P, V, T, . . . Si on oubliait que les quantités telles que δQ et δA ne sont pas des accroissements de fontions d'état et si on les traitait comme des différentielles totales, on serait conduit à des erreurs grossières. Nous en donnerons des exemples au § 47.

§ 17. La loi de Hess

1. Appliquons les équations (16.1) et (16.3) à des réactions chimiques. En thermochimie on désigne par *chaleur de réaction la quantité de chaleur libérée par la réaction chimique.* Si la réaction conduit à la formation d'un composé défini, on désigne la chaleur de réaction sous le nom de *chaleur de formation* de ce composé. On dit que la réaction est *exothermique* si elle donne lieu à un dégagement de chaleur; si la réaction absorbe de la chaleur, on dit que c'est une réaction *endothermique.* Dans le premier cas la chaleur de réaction est considérée comme positive et dans le second cas comme négative. En notant W la chaleur de réaction on peut écrire $W = -Q$. Si la réaction évolue à volume constant, l'application de (16.1) conduit à

$$W_V = U_1 - U_2 = -\Delta U. \qquad (17.1)$$

L'indice V sert à indiquer que pendant la réaction le volume du système est maintenu constant. De même, dans le cas d'une réaction évoluant à pression constante, on tire de (16.3)

$$W_P = I_1 - I_2 = -\Delta I. \qquad (17.2)$$

Il résulte directement des équations (17.1) et (17.2) que *la chaleur de réaction ne dépend que de la nature et de l'état physique des corps initiaux et des produits de la réaction et ne dépend pas des étapes intermédiaires de la réaction.* Cette proposition fut empiriquement établie en 1840 par le chimiste russe G.I. Hess (1802-1850) bien avant que fût formulé le premier principe de la thermodynamique dont elle est une conséquence directe. Cette proposition s'appelle *loi* ou *règle de Hess.* Il est bien évident que cette loi s'applique aux réactions évoluant à volume constant ou à pression constante.

2. Dans le cas où les substances initiales et les produits de la réaction sont tous des corps solides ou liquides, les quantités W_V et W_P sont pratiquement les mêmes. Cela tient à ce que, le volume du système étant pratiquement invariable, le travail fourni par le système à l'encontre de la pression extérieure est négligeable. Il en va tout autrement s'il se trouve parmi les substances initiales ou les produits de la réaction des substances gazeuses. Dans ce cas le travail produit contre les forces extérieures est comparable à la variation d'énergie interne accompagnant la réaction, de sorte que W_V et W_P sont nettement diffé-

rents. Généralement on considère la chaleur de réaction à pression constante. A température constante la chaleur de réaction W_P ne dépend que faiblement de la pression extérieure supposée maintenue constante; dans le cas des gaz parfaits W_P ne dépend pas du tout de la pression extérieure. La chaleur de réaction déterminée à 25 °C et sous une pression de 760 mm Hg est appelée *chaleur de réaction standard*. On indique la chaleur de réaction dans le second membre de l'équation chimique. Ainsi la réaction

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=(H_2O)_l+287 \text{ kJ}$$

indique que par combustion d'une mole d'hydrogène gazeux (à 25 °C et 760 mm Hg) il se forme une mole d'eau liquide avec libération de 287 kJ de chaleur. Les symboles chimiques H_2, O_2, H_2O figurant dans ce type d'équations indiquent non seulement la composition et les quantités des substances correspondantes, mais aussi les valeurs de leurs enthalpies (ou les énergies internes lorsque la réaction évolue à volume constant). L'équation ci-dessus indique, par exemple, que la somme des enthalpies de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux est plus grande que l'enthalpie de l'eau liquide formée de 287 kilojoules. Pour préciser l'état d'agrégation des substances on met les symboles chimiques des substances solides entre crochets, ceux des substances liquides entre parenthèses et ceux des substances gazeuses entre accolades. Par exemple $[H_2O]$, (H_2O), et $\{H_2O\}$ représentent respectivement une mole de glace, une mole d'eau liquide et une mole de vapeur d'eau. Avec ces notations l'équation précédente s'écrit

$$\{H_2\}+\frac{1}{2}\{O_2\}=(H_2O)+287 \text{ kJ}.$$

3. On peut traiter les équations de ce type comme des équations algébriques usuelles, ce qui facilite grandement les calculs thermochimiques. A l'aide de l'équation de Hess on arrive ainsi à calculer les chaleurs des réactions qu'il est impossible ou tout au moins difficile à réaliser. Par exemple, on ne peut pas mesurer directement la chaleur de formation de l'oxyde de carbone gazeux formé par réaction du carbone solide et de l'oxygène pour la bonne raison que le carbone ne s'oxyde jamais en ne donnant que de l'oxyde de carbone; cette réaction donne toujours lieu à la formation d'une certaine quantité de bioxyde de carbone. Dans ces conditions, pour déterminer la chaleur de formation de l'oxyde de carbone, on commence par mesurer la chaleur dégagée par la combustion complète du carbone solide:

$$[C]+\{O_2\}=\{CO_2\}+394 \text{ kJ}.$$

Puis on mesure la chaleur dégagée par la combustion de l'oxyde de carbone avec formation de bioxyde de carbone:

$$\{CO\}+\frac{1}{2}\{O_2\}=\{CO_2\}+283 \text{ kJ}.$$

En retranchant la première équation de la seconde, nous trouvons la chaleur de formation de l'oxyde de carbone:

$$[C]+\frac{1}{2}\{O_2\}=\{CO\}+111 \text{ kJ}.$$

§ 18. Capacité calorifique des corps

1. *La capacité calorifique C d'un corps est le rapport d'une quantité infiniment petite de chaleur δQ reçue par le corps à l'accroissement correspondant dT de sa température*:

$$C=\frac{\delta Q}{dT}. \qquad (18.1)$$

Si on la rapporte à l'unité de masse on l'appelle *chaleur spécifique* ou *massique* et on la désigne par la lettre minuscule c. Il est plus commode d'utiliser la *chaleur massique molaire* qui est la capacité calorifique d'une mole de substance; on la désignera par un C majuscule.

L'accroissement dT de la température ne définit pas complètement l'état dans lequel passe le système et qui est infiniment proche de l'état considéré. Considérons, par exemple, un corps physiquement homogène dont l'état est parfaitement défini par deux paramètres tels que la température et le volume. Supposons que son état initial est représenté par le point M $(V,\ T)$ sur le diagramme de la figure 16. Traçons une droite RS parallèle à l'axe des volumes et distante de dT du point M. Tous les points de cette droite représentent des états ayant même température $T+dT$ mais des volumes différents. De l'état M le système peut passer dans différents états $R, N, S, \ldots$ infiniment proches de l'état initial et représentés par des points se trouvant sur la droite RS. Toutes les transformations infinitésimales correspondent à la même élévation de la température du système mais à des quantités de chaleur δQ différentes. Il s'ensuit que les capacités calorifiques seront différentes suivant la transformation envisagée. Cela signifie que la capacité calorifique caractérise non pas un état donné du système, mais deux états infiniment proches, l'un étant l'état initial et l'autre l'état final de ce système. Au lieu de définir deux états infiniment rapprochés on peut n'en définir qu'un seul tout en indiquant le sens du chemin menant à un état infiniment proche. Ainsi la capacité calorifique n'est pas une fonction d'état, mais caractérise une *transformation infinitésimale* du corps.

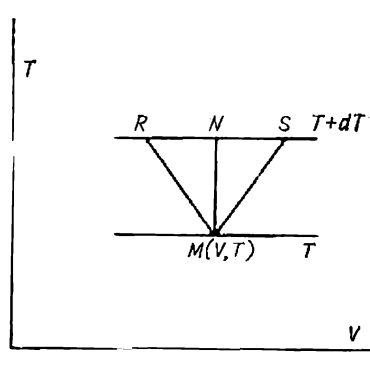


Fig. 16

2. Donnons à ces considérations une forme mathématique. D'après les formules (18.1) et (15.5) nous pouvons écrire

$$C=\frac{dU+P\,dV}{dT}.$$

Comme

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

on a

$$C=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+P\right]\frac{dV}{dT}. \qquad (18.2)$$

Or comme le volume V dépend de la température T et de la pression P, le rapport $\frac{dV}{dT}$ peut prendre n'importe quelle valeur suivant la variation de la pression. Pour rendre univoque l'expression (18.2) on doit fixer la valeur du rapport $\frac{dV}{dT}$, ce qui revient à indiquer dans le plan VT la direction du chemin que prend le système pour passer de l'état donné dans un état infiniment proche. Puisque la direction de la transformation infinitésimale peut être quelconque, la capacité calorifique C peut prendre toute valeur comprise entre $-\infty$ et $+\infty$. Dans le cas particulier d'une transformation isotherme $C = \pm\infty$ puisque dans ce cas $dT = 0$, $\delta Q \neq 0$. Pour une transformation adiabatique $\delta Q = 0$, $C = 0$.

Du plus grand intérêt sont les chaleurs massiques à volume constant et à pression constante, que l'on note C_V et C_P. Si le volume est constant, $dV = 0$ et donc

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{18.3}$$

Si on maintient constante la pression, le rapport $\frac{dV}{dT}$ devient une dérivée partielle $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ et la formule (18.2) donne

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{18.4}$$

La différence des chaleurs massiques $C_P - C_V$ est égale à

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{18.5}$$

On utilise fréquemment une expression différente pour C_P. Si la transformation s'effectue à pression constante, on a par définition de l'enthalpie $\delta Q = dI$, et par suite

$$C_P = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P. \tag{18.6}$$

3. A l'aide des formules (18.3) et (18.6) on peut calculer la variation des chaleurs de réaction en fonction de la température. Différentions les équations (17.1) et (17.2) par rapport à la température et utilisons les formules (18.3) et (18.6). Nous obtenons alors

$$\frac{dW_V}{dT} = (C_V)_1 - (C_V)_2, \tag{18.7}$$

$$\frac{dW_P}{dT} = (C_P)_1 - (C_P)_2. \tag{18.8}$$

Ici la lettre C munie d'indices correspondants désigne les capacités calorifiques du système tout entier avant et après la réaction.

§ 19. Énergie interne des gaz parfaits. Loi de Joule

1. Pour que les relations thermodynamiques générales que nous avons établies dans les paragraphes précédents puissent être utilisées pour obtenir des résultats concrets, on doit connaître tout d'abord l'équation d'état

$$f(P, V, T) = 0. \tag{19.1}$$

D'autre part, on doit connaître la loi de variation de l'énergie interne du corps en fonction des paramètres dont dépend son état, par exemple

$$U = U(V, T). \tag{19.2}$$

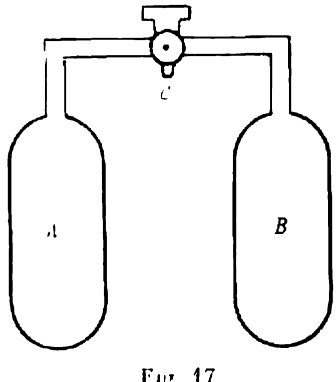


Fig. 17

Les relations telles que (19.2) s'appellent *équations d'état caloriques* pour les distinguer des relations telles que (19.1) que l'on désigne sous le nom d'*équations d'état thermiques*. Ces deux types d'équations peuventêtre établis théoriquement par application de la thermodynamique formelle en utilisant pour cela les données expérimentales.

2. Appliquons tout d'abord le premier principe de la thermodynamique aux gaz parfaits. L'équation d'état thermique des gaz parfaits est l'équation de Clapeyron qui pour une mole de gaz s'écrit

$$PV = RT.$$

Pour trouver l'équation d'état calorique nous devons connaître la variation de l'énergie interne U d'un gaz en fonction du volume V.

La première expérience qui permet de donner une réponse approximative à cette question est celle qui fut imaginée par Gay-Lussac; notons cependant que Gay-Lussac n'a pas su en tirer toutes les conclusions qui s'imposaient. Deux réservoirs en cuivre A et B de même volume (fig. 17) ont été réunis par un tube muni d'un robinet C. Dans l'état initial le réservoir A était rempli d'air, tandis que dans le réservoir B on avait fait le vide. Lorsqu'on ouvrait le robinet C l'air s'écoulait dans le réservoir B. Gay-Lussac avait observé que la température du réservoir A s'abaissait et celle du réservoir B s'élevait. Cette variation de température s'explique par ce que la détente de l'air contenu dans A fournit du travail aux dépens de son énergie interne. Lorsque les réservoirs A et B arrivaient à l'équilibre thermique, leurs températures s'égalisaient et deve-

naient égales à la température initiale de l'air dans le réservoir A. Quelles conclusions peut-on tirer de cette expérience? Tout l'air était enfermé dans une enceinte constituée par les parois rigides des réservoirs A et B et le tube qui les reliait. Ainsi aucun travail n'a été fourni au milieu extérieur. Même si le milieu extérieur apportait de la chaleur au système, cet apport ne pouvait être que fort

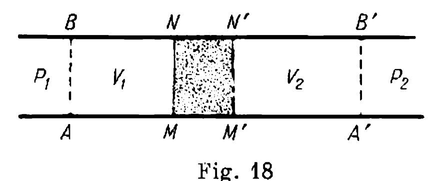


Fig. 18

petit, la durée de l'expérience étant courte. On en conclut que l'énergie interne de l'air ne pouvait varier. Le principal résultat de l'expérience était que la température du gaz n'avait pas varié quoique son volume eût doublé. Il en résulte qu'à température constante l'énergie interne d'un gaz ne dépend pas de son volume. Cette expérience sous une forme remaniée fut reprise par Joule. L'un des réservoirs contenait de l'air sous une pression de 22 atm et l'autre était évacué. Les deux réservoirs étaient immergés dans l'eau d'un calorimètre; l'eau était brassée pour que la température fut partout la même pendant l'expérience. Lorsqu'on ouvrait le robinet C, l'air s'écoulait dans le récipient évacué. On n'observait aucune variation de la température de l'eau.

3. La sensibilité des expériences de Gay-Lussac et de Joule était faible, surtout parce que la capacité calorifique de l'air est petite comparée à celle des réservoirs et de l'eau du calorimètre. Dans ces conditions il était difficile de détecter les faibles variations de la température. Des expériences indiscutables furent réalisées de 1852 à 1862 conjointement par Joule et W. Thomson. Ces études classiques, d'une part, apportèrent une réponse à la question de la dépendance de l'énergie interne d'un gaz avec son volume, et d'autre part, conduisirent à une découverte physique importante qui reçut le nom d'*effet Joule-Thomson*.

Dans les expériences de Joule et Thomson on utilisait un tube cylindrique convenablement calorifugé. Au milieu de ce tube on plaçait entre deux grilles métalliques MN et $M'N'$ un tampon d'ouate ou de soie grège (fig. 18). Sous l'action d'une différence de pression le gaz étudié s'écoulait lentement à travers le tampon. Du fait de la présence du tampon l'écoulement était lent, sans aucune turbulence, ce qui permettait de négliger l'énergie cinétique du gaz qui est proportionnelle au carré de la vitesse d'écoulement. Dans ces conditions le gaz se trouvant de part et d'autre du tampon était à tout instant en équilibre thermodynamique. Grâce au calorifu-

geage du tube, le processus d'écoulement était adiabatique. Les pressions P_1 et P_2 régnant des deux côtés du tampon étaient maintenues constantes. Pendant l'écoulement il y avait échange de chaleur entre le tampon et le gaz. Lorsque l'écoulement devenait permanent, tout l'échange de chaleur cessait et l'état physique et l'énergie interne du tampon ne variaient plus. Pendant l'écoulement permanent du gaz, d'un côté du tampon s'établissait la température constante du gaz T_1 et de l'autre côté la température constante T_2. Ce sont ces températures que l'on mesurait dans les expériences. L'écoulement permanent du gaz à travers le tampon constitue la *transformation de Joule-Thomson* et les variations concomitantes de la température du gaz constituent l'*effet Joule-Thomson.*

4. Délimitons en pensée dans la partie de gauche (par rapport au tampon) un volume V_1 de gaz occupant l'espace $ABNM$. Une fois que cette portion de gaz aura traversé le tampon, elle occupera l'espace $M'N'B'A'$ de volume V_2. Appliquons à cette quantité de gaz le premier principe de la thermodynamique. Lorsque la frontière AB passe en MN, on fournit au gaz le travail $P_1 \cdot S \cdot AM = P_1 V_1$ (S est l'aire de la section droite du tube). La frontière $M'N'$ passant en $A'B'$, le gaz fournit au milieu extérieur le travail $P_2 \cdot S \cdot M'A' = P_2 V_2$. Le travail total produit par le gaz est égal à $A = P_2 V_2 - P_1 V_1$. Le gaz ne reçoit aucune chaleur de l'extérieur puisque l'enceinte est adiabatique. L'état physique et l'énergie interne du tampon ne changent pas. Par conséquent on peut écrire

$$U_2 - U_1 + A = 0,$$

où U désigne l'énergie interne de la masse considérée de gaz. Cette égalité peut s'écrire

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2.$$

Comme par définition de l'enthalpie $I = U + PV$, cette dernière égalité exprime que dans le *processus Joule-Thomson l'enthalpie I ne varie pas*:

$$I_1 = I_2. \tag{19.3}$$

5. Les conclusions que l'on peut tirer de cette relation qui est le résultat le plus important de la théorie de l'effet Joule-Thomson doivent s'appuyer sur le deuxième principe de la thermodynamique. Nous les exposerons aux §§ 46 et 104. Ici nous nous contenterons de donner quelques résultats d'une portée plus limitée. Partant des résultats de l'expérience de Joule-Thomson, nous allons déterminer comment varie l'énergie interne d'un gaz parfait en fonction de son volume.

L'expérience donne les températures mesurées de part et d'autre du tampon lors de l'écoulement permanent du gaz. Joule et Thomson constatèrent que la température de tous les gaz qu'ils utilisèrent

s'abaissait légèrement, à l'exclusion des cas où le gaz était de l'hydrogène ; dans ce dernier cas la température s'élevait un peu. La différence $T_2 - T_1$ était d'autant plus petite que l'équation de Clapeyron $PV = RT$ était mieux vérifiée pour un gaz donné, ce qui revient à dire que son comportement était plus proche de celui d'un gaz parfait. On en conclut que pour un gaz parfait $T_1 = T_2$. Comme selon la loi de Boyle-Mariotte $P_1V_1 = P_2V_2$, on tire de (19.2) que $U_1 = U_2$, soit

$$U(T, V_1) = U(T, V_2). \tag{19.4}$$

Ainsi *à température constante l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas de son volume.* Autrement dit *l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.* Ce résultat expérimental constitue la *loi de Joule.* Nous verrons plus tard (§ 34) qu'à l'aide du deuxième principe de la thermodynamique on peut déduire la loi de Joule de l'équation de Clapeyron. Mais les méthodes de la thermodynamique ne permettent pas d'établir la forme de la fonction

$$U = U(T). \tag{19.5}$$

On ne peut l'exprimer qu'en fonction de la chaleur massique C_V du gaz parfait. En effet, pour n'importe quel corps, la grandeur C_V est définie par (18.3), mais comme pour un gaz parfait U ne dépend pas de V

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \tag{19.6}$$

Il en résulte que la *chaleur massique à volume constant C_V ne dépend que de la température, quel que soit le volume du gaz parfait.* Par suite pour un gaz parfait

$$U = \int C_V(T)\, dT. \tag{19.7}$$

L'expérience montre que dans nombre de cas C_V reste presque constant dans un large intervalle de température. Ainsi entre 100 K et 1000 K environ C_V reste constant pour l'hydrogène, l'hélium, l'argon, le néon, l'azote, l'oxygène, etc. Si on néglige complètement la variation de C_V avec la température, on peut remplacer (19.7) par une formule plus simple

$$U = C_V T. \tag{19.8}$$

Aussi bien l'expérience que la théorie cinétique et moléculaire montrent que pour les gaz monoatomiques $C_V \approx 3$ cal/(K·mole), pour les gaz biatomiques $C_V \approx 5$ cal/(K·mole) et pour les gaz polyatomiques $C_V \approx 6$ cal/(K·mole).

PROBLÈMES

1. Démontrer que l'enthalpie d'un gaz parfait est indépendante de la pression et ne dépend que de sa température.

2. Lorsque les substances réagissantes et les produits d'une réaction sont des gaz parfaits, la chaleur de la réaction W_V ne dépend pas de leurs volumes et W_P ne dépend pas de leur pression avant et après réaction. Démontrer que ces deux grandeurs ne dépendent que de la température du gaz avant et après réaction.

3. Démontrer que l'énergie interne de l'air d'un local ne dépend pas de la température tant que la pression de l'air extérieur est constante. Assimiler l'air à un gaz parfait.

Indication. Représenter l'énergie interne sous la forme

$$U = C_V \frac{PV}{R}.$$

§ 20. L'équation de Robert Mayer

1. Appliquons la formule (18.5) à un gaz parfait. Selon la loi de Joule $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ et selon l'équation de Clapeyron $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R/P$. Il s'ensuit que

$$C_P - C_V = R. \tag{20.1}$$

Cette égalité importante est l'*équation de Robert Mayer.*

Donnons une autre déduction de l'équation (20.1). Plaçons une mole de gaz parfait dans un cylindre muni d'un piston. Après avoir fixé le piston, élevons de dT la température du gaz. Comme le volume est maintenu constant, la quantité de chaleur que l'on doit fournir au gaz pour élever sa température de dT est égale à $\delta_V Q = C_V\, dT$. Comme ce processus ne s'accompagne d'aucun travail, cette quantité de chaleur sert à accroître l'énergie interne du gaz:

$$C_V\, dT = dU. \tag{20.2}$$

Soumettons ce gaz à une expérience différente. Prenons-le dans le même état initial (T, V) que dans l'expérience précédente, mais en rendant au piston sa mobilité afin qu'il puisse se déplacer sous l'action d'une pression extérieure P constante. Selon la définition de la chaleur massique C_P, pour élever de dT la température du gaz on devra lui fournir une quantité de chaleur $\delta_P Q = C_P\, dT$. Le gaz fournira alors un travail $\delta A = P\, dV$. Comme la pression est maintenue constante, on peut écrire $\delta A = d\,(PV) = d\,(RT) = R\, dT$. Puisque l'énergie interne du gaz ne dépend que de la température, sa variation sera exactement la même que dans l'expérience précédente. Ainsi dans cette deuxième expérience

$$C_P\, dT = dU + R\, dT.$$

En remplaçant dU par l'expression (20.2) nous retrouverons la formule (20.1).

Cette seconde démonstration laisse apparaître clairement que pour un gaz parfait la différence entre C_V et C_P n'est déterminée que par le travail que produit le gaz lors de la détente contre la pression extérieure constante. On notera que cette démonstration fait appel à la loi de Joule affirmant que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas du volume qu'il occupe.

2. Ayant mesuré les chaleurs massiques C_P et C_V d'un gaz on peut calculer l'*équivalent mécanique de la chaleur* en utilisant notamment l'équation (20.1) de R. Mayer. En mesurant la quantité de chaleur en calories, on peut trouver expérimentalement la différence $C_P - C_V$ exprimée en unités calorifiques. D'autre part, on peut mesurer la constante des gaz R en unités mécaniques. En utilisant la calorie 20°, les mesures conduisent au résultat suivant:

$$C_P - C_V = 1{,}986 \text{ cal/(K·mole)},$$
$$R = 8{,}314 \cdot 10^7 \text{ ergs/(K·mole)}.$$

En égalant ces deux quantités on trouve

$$1 \text{ cal} = 4{,}18 \cdot 10^7 \text{ ergs} = 4{,}18 \text{ J}.$$

C'est justement par ce procédé que le médecin allemand R. Mayer calcula en 1842 l'équivalent mécanique de la chaleur. Il est vrai que la valeur qu'il calcula était notablement plus petite que la valeur vraie, erreur due à des valeurs incorrectes des chaleurs massiques C_P et C_V de l'air. Une valeur suffisamment précise de l'équivalent mécanique a été obtenue dans les expériences bien connues de Joule commencées en 1847. Les mesures ultérieures apportèrent des corrections aux valeurs de C_P et de C_V de différents gaz. Utilisant ces valeurs exactes de C_P et C_V, il a été démontré que les méthodes de R. Mayer, de Joule et les autres méthodes directes conduisent à une même valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur. Cette concordance des résultats aurait été impossible si l'énergie des gaz parfaits dépendait non seulement de la température mais encore du volume. La concordance des résultats constitue donc une confirmation expérimentale de la loi de Joule exprimant que l'énergie interne des gaz parfaits ne dépend pas du volume.

§ 21. Les transformations adiabatiques et l'équation de Poisson

1. *Les transformations qui évoluent sans échange de chaleur sont dites adiabatiques.* Voyons quelles seront dans ce cas les relations entre les paramètres définissant l'état d'un gaz parfait. En posant dans (15.5) $\delta Q = 0$, $dU = C_V\, dT$ on obtient

$$C_V\, dT + P\, dV = 0.$$

De l'équation de Clapeyron on tire

$$dT = \frac{d(PV)}{R} = \frac{P\,dV + V\,dP}{R} = \frac{P\,dV + V\,dP}{C_P - C_V}.$$

Eliminons dT entre ces équations

$$C_P P\,dV + C_V V\,dP = 0.$$

Notons

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \tag{21.1}$$

L'équation précédente s'écrit

$$\gamma P\,dV + V\,dP = 0. \tag{21.2}$$

C'est l'équation différentielle d'une transformation adiabatique quasi statique d'un gaz parfait. Les chaleurs massiques C_P et C_V des gaz parfaits peuvent dépendre de la température, mais dans de nombreux cas elles restent pratiquement constantes dans une large gamme de température. Dans ce dernier cas leur rapport γ est constant et l'équation (21.2) s'intègre aisément et donne

$$PV^{\gamma} = \text{const.} \tag{21.3}$$

C'est l'*équation de Poisson* (1781-1840) ou *équation de l'adiabatique*, i.e. de la courbe représentant la transformation adiabatique quasi statique. La quantité γ est la *constante adiabatique*. Puisque $PV = RT$, l'équation de l'adiabatique peut s'écrire sous deux autres formes encore :

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \tag{21.4}$$

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = \text{const.} \tag{21.5}$$

Comme $\gamma > 1$, il résulte de (21.4) que le gaz doit s'échauffer par compression adiabatique et se refroidir par détente adiabatique. C'est sur cette propriété qu'est basé le fonctionnement de l'*allumage pneumatique* (ou briquet à air) (cf. § 13). Cet effet trouva des applications dans les moteurs diesel où l'inflammation du mélange combustible résulte d'une compression adiabatique. L'échauffement du gaz lors de sa compression adiabatique est dû à ce qu'à la compression le travail fourni au gaz est utilisé pour accroître son énergie interne. Puisque l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, l'accroissement d'énergie interne donne lieu à une élévation de la température du gaz. Le refroidissement du gaz par détente adiabatique s'explique par des considérations analogues.

2. Les équations de l'adiabatique (21.3), (21.4) et (21.5) ne s'appliquent qu'aux transformations adiabatiques quasi statiques. Si la transformation adiabatique n'est pas quasi statique, ces équations ne sont plus valables. Considérons, par exemple, un cylindre à parois adiabatiques divisé en deux parties égales par une paroi

adiabatique. Supposons que le gaz n'occupait initialement qu'une de ces parties du cylindre. Si on enlève instantanément la paroi de séparation, il se produira une détente adiabatique du gaz dans le vide. Cette transformation n'est pas quasi statique et aux premiers instants de la détente apparaît un état hors d'équilibre s'accompagnant de mouvements macroscopiques turbulents du gaz. Par la suite ces mouvements s'amortissent par frottement interne et leur énergie cinétique se transforme en énergie interne, et finalement il s'établit un état d'équilibre, le gaz occupant tout le volume du cylindre avec une densité et une température uniformes. Pendant cette transformation le gaz n'a fourni aucun travail et il n'a reçu de l'extérieur aucune chaleur; son énergie interne n'a donc pas varié. En vertu de la loi de Joule on en conclut que dans l'état final la température du gaz doit être la même que dans son état initial. Il serait donc incorrect d'appliquer à l'état initial et à l'état final du gaz l'équation de l'adiabatique (21.4), par exemple, car si on le faisait on serait amené à conclure que le gaz devrait se refroidir dans cette expérience.

Il est évident que si les écarts par rapport à une transformation réversible sont petits, on peut utiliser l'équation de l'adiabatique. C'est le cas des expériences de Clément-Desormes et Desormes (cf. § 22) dont l'objet était la détermination de la constante adiabatique γ. Ces conditions prévalent aussi dans les ondes sonores usuelles se propageant dans les gaz.

PROBLÈMES

1. La transformation qui se produit à chaleur massique constante s'appelle transformation *polytropique* et la courbe qui la représente sur un graphique est la *courbe polytropique*. Trouver l'équation de la courbe polytropique d'un gaz parfait si C est sa chaleur molaire dans une transformation polytropique.

R é p o n s e. $TV^{n-1} = \text{const}$ ou $PV^n = \text{const}$;

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}.$$

La constante n est l'*exposant polytropique*.

2. Pour quelles valeurs de l'exposant polytropique un gaz parfait s'échauffe par compression et pour quelles autres il se refroidit?

R é p o n s e. Le gaz s'échauffe pour $n > 1$ et se refroidit pour $n < 1$.

3. Un gaz parfait qui se détend à pression constante s'échauffe-t-il ou se refroidit-il?

4. Calculer le travail que peut fournir dans une transformation polytropique une mole de gaz parfait dont le volume varie de V_1 à V_2.

R é p o n s e.

$$A = \frac{P_1 V_1^n}{1-n}\left(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}\right) = \frac{P_2 V_2^n}{1-n}\left(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}\right).$$

5. En passant à la limite $n \to 1$ déduire de l'équation précédente une expression du travail que peut fournir un gaz parfait lors d'une transformation isotherme.

6. Par un point arbitraire du diagramme PV (fig. 19) on fait passer l'isotherme TT et l'adiabatique SS d'un gaz parfait dont la chaleur massique C_V ne dépend pas de la température. Montrer qu'à une courbe polytropique passant par ce même point correspond une chaleur massique négative si elle est comprise dans la zone hachurée et une chaleur massique positive si elle passe en dehors de la zone hachurée.

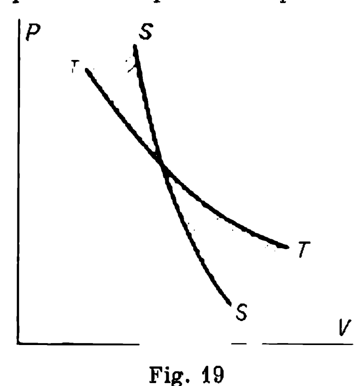


Fig. 19

7. Soit un gaz parfait enfermé dans une enceinte adiabatique élastique; lorsqu'il est soumis à une pression P_1 sa température est T_1. Calculer sa température T_2 lorsque la pression extérieure prendra brusquement la valeur P_2. Comparer cette variation de température avec celle que l'on observerait si cette transformation adiabatique était quasi statique.

S o l u t i o n. Lorsque le gaz passe de l'état initial (volume V_1, température T_1) à l'état final (volume V_2, température T_2) le travail de la pression extérieure que reçoit le gaz est $A_{ext} = P_2 (V_1 - V_2)$; ce travail détermine un accroissement de l'énergie interne égal à $U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$. Mettant en œuvre l'équation de Clapeyron $PV = RT$ et la relation de R. Mayer $C_P - C_V = R$, on obtient après quelques réarrangements

$$T_2 = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{P_2 - P_1}{P_1}\right) T_1.$$

Si le processus adiabatique était quasi statique, l'équation (21.5) donnerait

$$T_2^{\text{qu. st}} = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Dans le premier cas la variation de T_2 est linéaire et dans le second la température varie suivant une puissance de P_2; mais dans le voisinage infiniment petit du point P_1 les taux de variation de T_2 sont les mêmes dans les deux cas. Mais comme $0 < \frac{\gamma - 1}{\gamma} < 1$ on a toujours $T_2^{\text{qu.st}} < T_2$. Par conséquent l'élévation de température accompagnant une compression adiabatique rapide est plus grande que si la transformation était quasi statique. Dans le cas d'une détente brusque l'abaissement de température sera plus petit que dans une transformation quasi statique.

8. Dans un tube de grande longueur fermé à un bout peut se déplacer sans frottement un piston de masse M qui est grande par rapport à la masse du gaz contenu dans le tube. A l'équilibre la distance entre le piston et le fond du tube est l_0. Calculer la période des petites oscillations qui apparaissent lorsqu'on écarte le piston de la position d'équilibre en supposant qu'elles sont isothermiques et que le gaz est parfait. On désignera l'aire de la section droite du tube par S et la pression atmosphérique normale par P_0. Considérer le cas limite où $P_0 = 0$.

R é p o n s e.

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{Ml_0}{Mg + P_0 S}}.$$

Dans le cas limite où $P_0 = 0$, $T = 2\pi \sqrt{\frac{l_0}{g}}$, c'est-à-dire que dans ce cas la période des oscillations du piston coïncide avec la période d'un pendule simple de longueur l_0.

9. Résoudre le problème ci-dessus en supposant que les oscillations sont adiabatiques. Est-ce que le résultat obtenu dépendra de la variation de la constante adiabatique γ du gaz en fonction de la température?

Réponse. $T = 2\pi \sqrt{\frac{1}{\gamma} \frac{Ml_0}{Mg + P_0 S}}$. Ce résultat reste valable si γ dépend de la température, car pour établir cette formule on utilise la forme différentielle de l'équation de l'adiabatique. Dans le cas limite où $P_0 = 0$, $T = 2\pi \sqrt{\frac{1}{\gamma} \frac{l_0}{g}}$.

§ 22. Mesure du rapport C_P/C_V par la méthode de N. Clément-Desormes et de Ch. B. Desormes

1. En 1819, N. Clément-Desormes (1779-1842) et Ch. B. Desormes (1777-1862) ont conçu et réalisé la méthode suivante pour la détermination du rapport des chaleurs massiques $\gamma = C_P/C_V$ pour les gaz. On introduit le gaz à la pression atmosphérique dans un ballon de verre d'une capacité de plusieurs litres (fig. 20). Ensuite à l'aide d'une pompe on y injecte une petite quantité supplémentaire de ce même gaz et on ferme le robinet K_1. Au bout d'un certain temps, lorsque la température du gaz contenu dans le ballon sera devenue égale à la température de l'air ambiant, on mesure avec un manomètre à eau la pression du gaz dans le ballon. Notons P_1 cette pression et T_1 la température du gaz. Ouvrons le robinet K_2 pour laisser s'échapper une partie du gaz jusqu'à ce que sa pression P_0 devienne égale à la pression atmosphérique. Le gaz qui reste dans le ballon subit ainsi une détente adiabatique en produisant du travail contre la pression de l'air ambiant. De ce fait sa température s'abaissera jusqu'à T. Pendant tout le temps (court) que s'effectuent ces différentes transformations, le robinet K_2 reste ouvert. Ensuite on ferme le robinet K_2 et on échauffe lentement le gaz jusqu'à ce que sa température atteigne la température T_0 de l'air ambiant. Notons P_2 la pression du gaz à cette température. Ayant mesuré les pressions P_1, P_2, P_0 on peut calculer le rapport des chaleurs spécifiques $\gamma = C_P/C_V$.

Pour effectuer ce calcul isolons en pensée à l'intérieur de notre ballon une portion arbitraire de gaz délimitée par une surface fermée, qui est représentée sur la figure 20 en pointillé. Cette surface fermée joue le rôle de l'enceinte contenant la portion de gaz considérée. Au cours des différentes transformations successives le gaz renfermé dans cette « enceinte » se dilate ou se comprime, effectue du travail contre la pression du gaz environnant et échange avec celui-ci de la chaleur. Comme l'énergie cinétique du mouvement macroscopique du gaz est petite, on peut considérer que toutes ces transformations sont quasi statiques. Aux instants où on mesure les pressions, les paramètres caractérisant l'état du gaz contenu dans

l'« enceinte » imaginaire sont les suivants:

Etat 1: $P_1T_0V_1$,
Etat 2: $P_0T\ V_2$,
Etat 3: $P_2T_0V_2$.

Les différences de pression $P_1 - P_0$ et $P_2 - P_1$ sont des centaines et des milliers de fois plus petites que la pression atmosphérique P_0, aussi pour simplifier peut-on les assimiler à des différentielles infiniment petites. On agira de même vis-à-vis des variations de volume correspondantes de la portion de gaz délimitée. Le passage du gaz de l'état 1 à l'état 2 étant adiabatique, les variations correspondantes de pression et de volume sont liées par l'équation de l'adiabatique (21.2). En y posant $dV = V_2 - V_1$ et $dP = P_0 - P_1$, on écrira

$$\gamma P\ (V_2 - V_1) + V\ (P_0 - P_1) = 0.$$

Dans les états 1 et 3 le gaz a même température; par suite le produit PV a même valeur dans ces deux états et les variations correspondantes de volume et de pression sont liées par la relation $P\ dV + V\ dP = 0$, soit

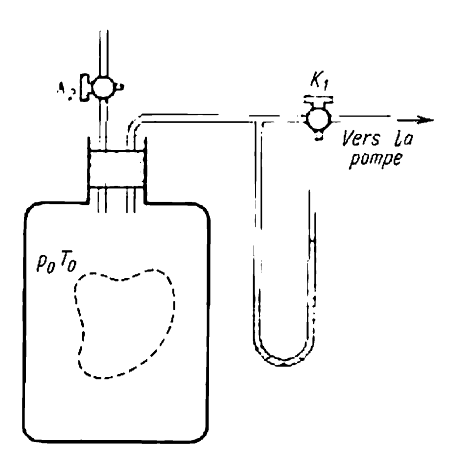


Fig. 20

$$P\ (V_2 - V_1) + V\ (P_2 - P_1) = 0.$$

On tire des deux dernières relations

$$\gamma = \frac{P_1 - P_0}{P_1 - P_2}. \tag{22.1}$$

Comme c'est un rapport des différences de pression, peu importe en quelles unités de mesure on exprime les variations de pression. Le plus simple est de les mesurer en millimètres de colonne d'eau avec le manomètre à eau, comme indiqué sur la figure 20.

PROBLÈME

En admettant que la constante adiabatique γ ne dépend pas de la température, généraliser la formule (22.1) sans postuler que les différences de pression $P_1 - P_0$ et $P_1 - P_2$ sont petites.

Réponse. $\gamma = \dfrac{\ln \dfrac{P_1}{P_0}}{\ln \dfrac{P_1}{P_2}}$.

Pour établir la formule (22.1) nous avons utilisé l'équation de l'adiabatique sous sa forme différentielle (21.2) ; par suite la formule (22.1) est valable aussi bien si γ est constant que dans le cas où γ varie avec la température. C'est pour cela que nous avons donné la préférence à la forme différentielle de l'équation de l'adiabatique, devant sa forme intégrale (21.3) qui implique que γ = const.

§ 23. Célérité du son dans les gaz

1. En mécanique (cf. volume I, § 85) on avait établi pour la vitesse de propagation du son (célérité) dans les gaz la formule

$$c=\sqrt{\frac{dP}{d\rho}}, \tag{23.1}$$

où ρ est la densité du gaz. Or la pression P dépend non seulement de ρ mais aussi de la température T. Il importe donc de préciser la signification de la dérivée $dP/d\rho$. Newton estimait que la pression était liée à la densité par la loi de Boyle-Mariotte: P/ρ = const. Cette relation implique que les différences de température entre les tranches d'air comprimé et dilaté de l'onde sonore s'égalisent instantanément, ce qui revient à considérer la propagation du son comme un processus isothermique. Si cette hypothèse est correcte, la dérivée $dP/d\rho$ doit représenter la dérivée partielle $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$, et la formule (23.1) doit se ramener à la *formule de Newton*

$$c_N=\sqrt{\frac{P}{\rho}}=\sqrt{\frac{RT}{\mu}}, \tag{23.2}$$

où μ est le poids moléculaire du gaz ; l'indice N indique que c_N est la célérité du son calculée par la formule de Newton. En posant pour l'air μ = 28,8, T = 273 K, la formule (23.2) donne c_N = = 280 m/s, la valeur expérimentale étant c = 330 m/s.

2. Pour éliminer l'écart existant entre les valeurs théorique et expérimentale, Laplace (1749-1827) fit remarquer que les variations de la densité et de la température de l'air dans une onde sonore sont tellement rapides et la conductibilité thermique de l'air est tellement petite que dans les processus envisagés les échanges de chaleur n'interviennent pas. Les différences de température entre les tranches d'air comprimé et dilaté n'arrivent pas à s'égaliser, de sorte que la propagation du son peut être considérée comme un processus adiabatique. Il faut donc utiliser à la place de l'équation de l'isotherme l'équation de l'adiabatique (21.2). Si on remplace dans (21.2) le volume V par la densité $\rho \sim 1/V$, cette équation s'écrira

$$\gamma P\, d\rho - \rho\, dP = 0, \tag{23.3}$$

d'où pour un processus adiabatique

$$\frac{dP}{d\rho}=\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\text{ad}}=\gamma\frac{P}{\rho}=\gamma\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T. \tag{23.4}$$

On obtient ainsi à la place de la formule de Newton la *formule de Laplace*:

$$c_L = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}} = c_N \sqrt{\gamma}. \qquad (23.5)$$

Cette formule donne une valeur de la célérité du son $\sqrt{\gamma}$ fois plus grande que la formule de Newton. Les mesures de γ pour l'air ont donné la valeur $\gamma = 1{,}4$. Par suite, d'après la formule de Laplace, la célérité du son dans l'air à 273 K doit être égale à

$$c = 280\sqrt{1{,}4} = 330 \text{ m/s},$$

ce qui s'accorde bien avec l'expérience.

3. La mise en œuvre des formules de Newton et de Laplace sert de base à une méthode de mesure du rapport des chaleurs massiques γ dont la précision est beaucoup plus grande que dans la méthode de N. Clément-Desormes et Ch. B. Desormes. On mesure la célérité du son c dans un gaz donné, et on calcule γ par la formule

$$\gamma = \left(\frac{c}{c_N}\right)^2, \qquad (23.6)$$

où c_N est la *célérité newtonienne du son* qui se calcule par la formule (23.2). La valeur calculée par la formule (23.5) est appelée *célérité laplacienne du son.*

PROBLÈME

Démontrer que la relation (23.5) entre la célérité du son calculée par la formule de Laplace (conditions adiabatiques) et celle calculée par la formule de Newton (conditions isothermiques) est valable pour n'importe quelle substance physiquement homogène et isotrope.

Solution. Pour une transformation adiabatique $du + P\,dv = 0$, où u et v sont les valeurs spécifiques de l'énergie interne et du volume de la substance. En prenant P et v pour variables indépendantes, on obtient

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{ad}} = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P + P}{\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v}.$$

Si le volume v est maintenu constant, il ne subsiste qu'une seule variable indépendante dont dépendent toutes les autres grandeurs. Cette variable indépendante peut être soit P soit T. En considérant $u(P)$ comme une fonction composée $u[T(P)]$, on obtient par différentiation

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v,$$

ou en utilisant (8.4) et (18.3)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = -c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T.$$

En procédant de même on obtient d'autre part

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P + P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + P =$$
$$= \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P.$$

On obtient finalement

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{ad}} = \frac{c_P}{c_v}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T. \tag{23.7}$$

Les relations (23.4) et (23.5) sont dérivées de (23.7) en posant $\rho = 1/v$.

§ 24. Remarques concernant les méthodes expérimentales de détermination de C_P et de C_V pour les gaz

Pour les gaz parfaits, connaissant la valeur de $\gamma = C_P/C_V$, on connaît aussitôt leurs chaleurs massiques C_P et C_V puisque celles-ci sont liées par la relation

$$C_P - C_V = R. \tag{24.1}$$

En résolvant ces deux équations par rapport à C_P et C_V on trouve

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \qquad C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}. \tag{24.2}$$

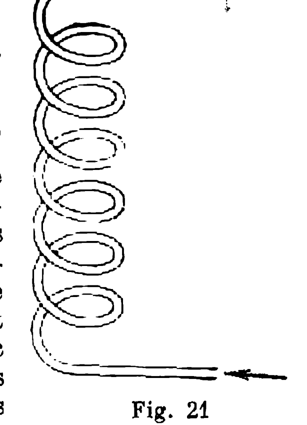
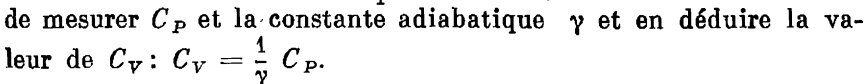


Fig. 21

Comme la description des méthodes de mesure des chaleurs massiques C_P et C_V des gaz sort du cadre de notre cours, nous nous contenterons de faire une seule remarque à ce propos. La mesure expérimentale directe de C_V est assez ardue, car V étant maintenu constant, la masse du gaz et donc sa chaleur massique sont toujours petites par rapport aux grandeurs correspondantes du calorimètre utilisé. Il est plus commode de mesurer C_P et la constante adiabatique γ et en déduire la valeur de C_V: $C_V = \frac{1}{\gamma} C_P$.



Pour mesurer C_P le gaz à étudier porté à une température donnée est forcé de s'écouler à travers un tube métallique enroulé en spirale (serpentin) plongeant dans l'eau du calorimètre (fig. 21). A l'entrée du serpentin on maintient constantes la pression P_1 et la température T_1 du gaz et à sa sortie on maintient une pression constante P_2 et on y mesure la température T_2 du gaz sortant. Cette température T_2 est plus petite que T_1, puisque le gaz cède de la chaleur à l'eau du calorimètre pendant son écoulement à travers le serpentin. Généralement le gaz se refroidit jusqu'à la température de l'eau. On peut faire passer à travers le serpentin une importante masse

de gaz et élever notablement la température de l'eau du calorimètre, ce qui permet d'éviter les difficultés que l'on rencontre dans les mesures directes de C_V. En mesurant l'élévation de température de l'eau du calorimètre, on peut calculer la quantité de chaleur Q reçue par le calorimètre. Cette même quantité changée de signe représente la quantité de chaleur reçue par le gaz ayant traversé le serpentin. Pour simplifier le calcul nous supposerons qu'une mole de gaz avait traversé le serpentin et que ce gaz était parfait. Calculons le travail A de ce gaz : $A = P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1)$. L'accroissement de l'énergie interne du gaz $U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1)$. En portant ces expressions dans l'équation $-Q = U_2 - U_1 + A$, on obtient

$$Q = (C_V + R)(T_1 - T_2)$$

ou en utilisant l'équation de R. Mayer (24.1)

$$Q = C_P(T_1 - T_2).$$

De là on trouve la chaleur massique C_P.

§ 25. L'équation de Bernoulli

1. Nous avons introduit l'équation de Bernoulli dans le § 94 du volume I de notre cours, mais nous n'y avons étudié que l'écoulement des fluides incompressibles. Comme l'étude des écoulements des fluides compressibles s'appuie largement sur les lois de la thermodynamique, nous compléterons l'exposé du vol. I par des considérations thermodynamiques.

L'équation de Bernoulli concerne les écoulements laminaires permanents des fluides parfaits. Le caractère idéal des fluides s'entend ici dans le *sens hydrodynamique*; quel qu'en soit l'écoulement on n'y voit jamais apparaître des forces tangentielles de frottement interne; les interactions entre filets élémentaires du fluide sont assurées par les forces de pression normales. Nous négligerons aussi les échanges de chaleurs entre différentes parties du fluide, estimant qu'ils sont très petits. Vis-à-vis de toute partie mobile du fluide, le fluide environnant se comporte comme une enceinte adiabatique. Par conséquent notre exposé concernera l'*écoulement laminaire adiabatique d'un fluide parfait compressible.*

2. Il est évident qu'un fluide en mouvement ne peut être considéré comme un système thermodynamique en équilibre. Néanmoins, si la vitesse d'écoulement macroscopique du fluide ne varie que lentement dans l'espace et le temps, en pensée on peut subdiviser le fluide en parties macroscopiques suffisamment petites pour que chacune de ces parties animée d'une vitesse macroscopique v bien déterminée puisse être définie par les mêmes paramètres que ceux que l'on utilise pour définir l'état d'équilibre thermodynamique :

température, pression et densité. Ces paramètres sont liés les uns aux autres par l'équation d'état $f(T, P, \rho) = 0$. Il existe entre ces paramètres une relation supplémentaire exprimant le caractère adiabatique de l'écoulement. Pour un gaz parfait les paramètres sont reliés par l'équation (21.2), ou bien si γ = const par la relation P = const ρ^γ. Pour d'autres fluides la condition adiabatique ne peut s'exprimer aussi simplement, mais si l'écoulement est adiabatique, l'existence d'une équation d'état implique qu'un seul des trois paramètres T, P, ρ peut être indépendant, par exemple la densité ρ.

3. L'équation de Bernoulli affirme que pour un écoulement laminaire permanent d'un fluide parfait la quantité $\varepsilon + P/\rho$ reste constante le long d'une ligne de courant:

$$\varepsilon + \frac{P}{\rho} = \text{const.} \tag{25.1}$$

Comme dans le volume I nous avons démontré cette équation sans postuler que ρ était constante, il n'est pas nécessaire de reprendre la démonstration. La seule chose qui nous reste à faire est de préciser ce que l'on doit entendre par énergie totale ε, compte tenu de la compressibilité du fluide. ε est l'énergie totale de l'unité de masse de fluide. Elle comporte trois parties: l'énergie cinétique $v^2/2$ du mouvement macroscopique, l'énergie potentielle φ par rapport au champ de force extérieur et l'énergie interne u. S'il n'y a aucun autre champ extérieur que le champ de pesanteur, on a $\varphi = gh$, h étant la hauteur au-dessus d'un niveau de référence donné. Dans ce cas l'équation (25.1) s'écrit

$$u + \frac{P}{\rho} + gh + \frac{v^2}{2} = \text{const}, \tag{25.2}$$

i.e. les quantités figurant dans le premier membre restent constantes le long d'une ligne de courant.

La quantité $1/\rho$ est égale au volume spécifique du fluide; par suite $u + P/\rho$ représente l'*enthalpie spécifique*, i.e. l'enthalpie de l'unité de masse de fluide. En la notant i, l'équation de Bernoulli s'écrira:

$$i + gh + \frac{v^2}{2} = \text{const.} \tag{25.3}$$

Si l'écoulement est horizontal, la quantité gh est constante, de sorte que l'équation se réduit à

$$i + \frac{v^2}{2} = \text{const.} \tag{25.4}$$

Si la vitesse d'écoulement v est grande, on peut utiliser la relation (25.4) même si l'écoulement n'est pas horizontal puiqu'on peut négliger alors les variations de l'énergie potentielle gh avec la hauteur. Autrement dit on peut ne pas tenir compte de la force de pesanteur; dans ce qui suit nous ne considérerons que ces cas-là.

Si l'écoulement est lent, on négligera l'énergie cinétique et l'équation ci-dessus se réduit à

$$i = \text{const}, \tag{25.5}$$

ce qui signifie que l'enthalpie reste constante le long d'une ligne de courant. L'étude de l'expérience de Joule-Thomson nous avait conduit au même résultat.

4. On peut réaliser l'effet Joule-Thomson sans utiliser de tampon. Pour cela on fait écouler un gaz sous forte pression (une centaine d'atmosphères) à travers une valve ou un orifice étroit dans un espace où règne une faible pression (de l'ordre de la pression atmosphérique). Ce processus de détente dénommé *laminage* (ou *étranglement*) du gaz est analogue à l'écoulement d'un fluide dans un tuyau large dans lequel il pénètre à travers un si petit orifice qu'il se détend aussitôt dans un espace indéfiniment étendu. On peut alors appliquer à l'état initial et à l'état final du gaz la formule (25.5). Si on applique l'équation de Bernoulli (25.4) à une ligne de courant qui commence et qui se termine en amont et en aval de l'orifice d'entrée où la vitesse d'écoulement du gaz est très petite, on peut alors y négliger l'énergie cinétique et on se trouve ramené à (25.5). On peut donc définir l'effet Joule-Thomson, qu'il soit réalisé en faisant passer le gaz à travers un tampon ou à travers une valve, comme un processus caractérisé par ce que l'enthalpie du gaz est la même dans son état initial et dans son état final.

§ 26. Vitesse d'écoulement du gaz à travers un orifice

1. Calculons la vitesse d'écoulement d'un gaz comprimé à travers un petit orifice ou une tuyère (fig. 22). Considérant que l'écoulement est laminaire et permanent, prenons une ligne de courant quelconque, s'étendant entre un point (2) situé à l'extérieur du ballon près de l'orifice et un point (1) situé à l'intérieur du ballon où la vitesse v_1 du gaz est très petite. Appliquons l'équation de Bernoulli (25.4) à la ligne de courant comprise entre ces points:

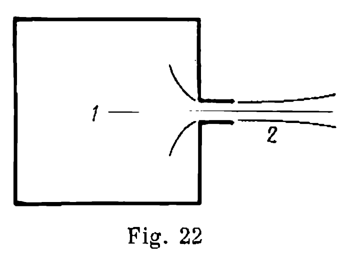


Fig. 22

$$i_1 + \frac{v_1^2}{2} = i_2 + \frac{v_2^2}{2}.$$

On peut négliger la quantité v_1^2 qui est très petite. Rejetons l'indice auprès de v_2. De l'équation précédente on tirera alors

$$v = \sqrt{2(i_1 - i_2)}. \tag{26.1}$$

Cette formule est vérifiée pour les gaz parfaits et pour ceux qui ne le sont pas. Supposons que nous avons affaire à un gaz parfait, ce qui nous permet de négliger la variation de C_V avec la température. On écrira

$$i = u + \frac{P}{\rho} = \frac{1}{\mu} C_V T + \frac{1}{\mu} RT,$$

et en vertu de (20.1)

$$i = \frac{1}{\mu} C_P T. \tag{26.2}$$

Par conséquent

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P (T_1 - T_2)}. \tag{26.3}$$

Sous cette forme la formule ne convient pas aux calculs puisqu'on ne connaît pas la température T_2 du jet de gaz à sa sortie du ballon. On ne connaît que la pression P_1 et la température T_1 du gaz contenu dans le ballon et la pression P_2 du gaz en dehors du ballon. L'équation de l'adiabatique permet de calculer la température T_2:

$$\frac{P_1^{\gamma-1}}{T_1^{\gamma}} = \frac{P_2^{\gamma-1}}{T_2^{\gamma}},$$

d'où

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

En portant cette valeur de T_2 dans (26.3) on obtient

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]}. \tag{26.4}$$

La vitesse d'écoulement atteint son maximum lorsque le gaz s'échappe dans le vide:

$$v_{\text{vide}} = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P T}. \tag{26.5}$$

(Nous avons rejeté l'indice 1 auprès de T.) En remplaçant C_P par son expression (24.2) on obtient

$$v_{\text{vide}} = \sqrt{\frac{2}{\mu} \frac{\gamma}{\gamma-1} RT}. \tag{26.6}$$

Pour l'hydrogène moléculaire à $T = 1000$ K, cette formule donne

$$v_{\text{vide}} = \sqrt{\frac{1{,}4}{0{,}4} \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 10^3} = 5400 \text{ m/s}.$$

2. L'obtention de grandes vitesses d'écoulement des gaz est un des principaux objectifs de la technique des fusées. La formule (26.6) montre que la vitesse d'écoulement est proportionnelle

à la racine carrée de la température absolue du gaz et inversement proportionnelle à la racine carrée de son poids moléculaire. Il est donc avantageux d'utiliser des carburants de faible poids moléculaire et dégageant à la combustion une grande quantité de chaleur (afin que la température du gaz T soit grande).

En comparant (26.5) et (26.3) on constate que lorsque le gaz s'échappe dans le vide $T_2 = 0$, ce qui signifierait que le gaz se refroidit jusqu'au zéro absolu. On ne doit cependant pas attribuer à ce résultat une trop grande importance, car il a été obtenu en supposant que l'écoulement était laminaire, tandis qu'en réalité l'écoulement dans le vide est toujours turbulent. D'autre part, dans nos calculs, nous avons utilisé une extrapolation illégitime en admettant que le gaz restait parfait jusqu'au zéro absolu et que ses chaleurs massiques C_P et C_V avaient des valeurs constantes, indépendantes de la température du gaz.

PROBLÈME

Soit un corps (un vaisseau spatial par exemple) se déplaçant avec la vitesse v dans un gaz parfait. En quel point de ce corps la température sera-t-elle maximale? Calculer cette température sachant que la température du gaz ambiant est égale à T.

Solution. Choisissons un référentiel par rapport auquel le corps est au repos. En supposant que l'écoulement du gaz est permanent, on peut lui appliquer l'équation de Bernoulli (25.4). Cette équation se présente ici sous la forme $c_P T + v^2/2 =$ const. La température sera maximale là où $v = 0$, donc au point dit critique. En hydrodynamique on appelle ainsi le point pris sur la surface du corps où la vitesse du liquide qui afflue devient nulle. Au point critique $i = c_P T_{\max}$, par conséquent

$$T_{\max} = T\left(1 + \frac{v^2}{2Tc_P}\right)$$

ou

$$T_{\max} = T\left[1 + \frac{M^2(\gamma - 1)}{2}\right],$$

où $M = v/c$ est le nombre de Mach (c est la célérité du son).

CHAPITRE III

DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

§ 27. Quelques remarques générales sur le premier et le deuxième principe de la thermodynamique

1. La mise en œuvre du premier principe ne permet pas de déterminer le sens d'évolution des processus naturels. Si nous l'appliquons à un système isolé, il n'imposera qu'une seule condition, à savoir que l'énergie du système reste constante quelles que soient ses transformations. Si on désigne par 1 et 2 deux états quelconques de ce système, le premier principe ne permettra pas de décider si le système doit passer de l'état 1 à l'état 2 ou au contraire de l'état 2 à l'état 1. D'une façon plus générale l'application du premier principe ne donne aucune indication sur la possibilité des transformations d'un système isolé.

Considérons un système adiabatiquement isolé de deux corps en interaction mutuelle mais sans aucune interaction avec d'autres corps. Nous avons montré au § 16 que l'échange de chaleur entre ces corps doit vérifier l'égalité $Q_1 = -Q_2$. La chaleur Q_1 reçue par le premier corps est égale à la chaleur $-Q_2$ cédée par l'autre corps. Mais le premier principe ne fournit aucune indication relative au sens de transmission de la chaleur. Le premier principe admettrait fort bien que la chaleur s'écoule spontanément du corps moins chaud dans le corps le plus chaud. Ce principe ignore complètement la mesure quantitative de la température et son application ne pouvait servir à établir une échelle de température rationnelle.

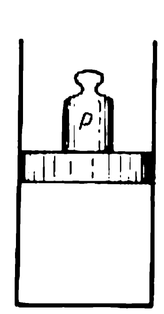
Le deuxième principe permet au contraire de préciser le *sens d'évolution des transformations* réelles. D'autre part, il permet de résoudre d'une façon satisfaisante le problème de la mesure quantitative des températures et d'établir une échelle rationnelle ne dépendant pas du choix toujours arbitraire du corps thermométrique et de l'agencement du thermomètre. Conjointement les deux principes permettent de déduire un grand nombre de relations quantitatives exactes entre les paramètres macroscopiques des corps se trouvant en équilibre thermodynamique. Toutes ces relations s'appellent *relations de la thermodynamique.*

2. Le second principe de la thermodynamique est dû à l'ingénieur et physicien français Sadi Carnot qui, dans une brochure intitulée « Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance », publiée en 1824 (donc bien

avant que R. Mayer, Joule et Helmholtz découvrirent le premier principe) exposa les conditions requises pour transformer la chaleur en travail. Or, comme à cette époque de sa vie Carnot était un adepte de la théorie du phlogistique (qu'il renia plus tard), il ne put formuler nettement ce que nous appelons aujourd'hui le second principe de la thermodynamique. Ce fut fait en 1850-1851 par le physicien allemand Rudolf Clausius et par le physicien écossais William Thomson (lord Kelvin). Ces physiciens formulèrent le postulat exprimant le second principe de la thermodynamique et en tirèrent nombre de conséquences.

§ 28. Formulations du postulat fondamental exprimant le second principe de la thermodynamique

1. Pour formuler le postulat fondamental du second principe en se plaçant dans le cadre historique de l'évolution de la science, nous devons considérer le schéma de fonctionnement d'une machine



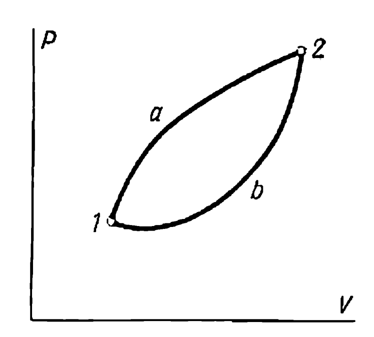


Fig. 23

thermique. Dans le cylindre de la machine se trouve un gaz ou une substance différente que l'on appelle *fluide moteur* (fig. 23). Pour fixer les idées admettons que ce soit un gaz dont l'état initial est représenté sur le diagramme *VP* par le point *1*. Mettons le fond du cylindre en contact avec la *chaudière* qui est un corps ayant une température plus élevée (source chaude) que celle du gaz contenu dans le cylindre. Le gaz s'échauffe et se détend ; ces transformations sont représentées sur le diagramme par la courbe $1a2$. Le fluide moteur reçoit de la chaudière une quantité de chaleur Q_1 et fournit le travail positif A_1. Selon le premier principe

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1. \tag{28.1}$$

Il s'agit maintenant de ramener le piston dans sa position initiale, ce qui aura pour effet de comprimer le gaz. Cette opération doit être

exécutée de telle manière que le travail A_2 dépensé pour comprimer le gaz soit plus petit que le travail A_1. Pour y arriver nous mettons le fond du cylindre en contact thermique avec un condenseur (ou source froide) qui est un corps dont la température est plus basse que celle du gaz contenu dans le cylindre et nous comprimerons le gaz sur le chemin *2b1*. On ramène ainsi le gaz à l'état initial *1*. Le gaz cède à la source froide une quantité de chaleur Q_2. Selon le premier principe

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2. \tag{28.2}$$

En faisant la somme de (28.1) et (28.2) on obtient

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2. \tag{28.3}$$

Ainsi la machine thermique a effectué un cycle de transformations à la suite duquel la source chaude a fourni au gaz la chaleur Q_1 et la source froide a reçu la chaleur Q_2, la différence $Q = Q_1 - Q_2$ ayant été transformée en travail $A_1 - A_2$. Le rapport

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \tag{28.4}$$

porte le nom de *rendement* de la machine thermique.

2. Peut-on construire une machine thermique à fonctionnement cyclique sans condenseur, donc une machine telle que $Q_2 = 0$ et $\eta = 1$? Une telle machine pourrait alors transformer en travail toute la chaleur fournie par la source chaude. La possibilité de réaliser une telle machine thermique ne contredit pas à la loi de la conservation de l'énergie et son importance pratique serait comparable à celle du perpetuum mobile puisqu'elle permettrait de transformer en travail les réserves d'énergie interne pratiquement inépuisables contenues dans les eaux océaniques, dans l'atmosphère et dans les profondeurs de la Terre. Wilhelm Ostwald (1853-1932) appela cette machine perpetuum mobile de seconde espèce pour la distinguer du perpetuum mobile de première espèce qui est un moteur produisant du travail à partir de rien, ce qui est en contradiction avec la loi de la conservation de l'énergie.

Carnot avait bien compris qu'il était par principe impossible de réaliser une telle machine thermique. Il comparait le fonctionnement des machines thermiques à celui des machines hydrauliques qui produisent du travail grâce à la chute de l'eau d'un niveau supérieur à un niveau inférieur. Selon Carnot la production de travail dans les machines thermiques est liée à un transfert de chaleur d'un corps chaud à un corps froid. En s'appuyant sur cette analogie, il énonça plusieurs propositions que nous examinerons plus loin. La seule erreur que commit Carnot a été d'admettre avec ses contemporains que la chaleur ne pouvait être ni créée ni détruite.

Les données expérimentales démontrent qu'il est impossible d'élaborer un perpetuum mobile de seconde espèce. C'est pour cela que

l'impossibilité de construire un perpetuum mobile de seconde espèce a été érigée en postulat que l'on désigne sous le nom de *postulat du second principe de la thermodynamique*, qui est donc une généralisation des données expérimentales. Ce postulat se trouve démontré par la concordance de toutes les conséquences qu'on peut en tirer avec l'expérience. Jusqu'à présent l'application de ce postulat à des systèmes macroscopiques dont les dimensions ne sont pas trop petites n'a jamais été contradictoire. On peut donc affirmer que ce postulat repose sur de solides bases expérimentales. Nous donnons ci-après trois formulations de ce postulat.

3. En 1851, William Thomson (qui se vit conférer par la suite le titre de lord Kelvin) donna l'énoncé suivant du postulat du second principe: « *On ne peut réaliser un cycle de transformations dont l'unique résultat serait de produire du travail par refroidissement d'une source de chaleur* ».

On désigne par source de chaleur tout corps ou tout système de corps se trouvant dans un état d'équilibre thermodynamique et possédant une réserve d'énergie interne qu'elle peut transmettre à un autre corps ou à un système de corps, mais sans fournir de travail macroscopique. Si le système étudié fournit du travail aux dépens de l'énergie interne qu'il emprunte à la source de chaleur, il porte le nom de fluide moteur. Ainsi, selon Thomson, « *on ne peut réaliser un cycle de transformations dont l'unique résultat serait de produire du travail aux dépens de l'énergie interne d'une source de chaleur* ».

4. En concrétisant la nature du travail produit, on arrive à une multitude d'énoncés différents du postulat fondamental. Indiquons la formulation de Planck (1858-1947) : « *On ne peut élaborer une machine à fonctionnement périodique qui aurait pour unique résultat la remontée d'un poids par refroidissement d'une source de chaleur* ».

Il est essentiel de préciser dans la formulation de Planck que la machine est à fonctionnement périodique et dans celle de Thomson que les transformations constituent un cycle fermé. Il est en effet possible de réaliser une transformation (non cyclique) dont l'unique résultat serait la remontée d'un poids aux dépens de l'énergie interne empruntée à une source de chaleur. Planck en donne l'exemple suivant. Soit un gaz parfait enfermé dans un cylindre (voir fig. 7). On dispose sur le piston un poids P et on met le fond du cylindre en contact thermique avec une source de chaleur dont la température est supérieure à celle du gaz d'une quantité infiniment petite. Faisons décroître la charge P par portions infiniment petites. Le gaz se détend alors isothermiquement et remonte le poids en produisant le travail A. Selon le premier principe

$$Q = U_2 - U_1 + A.$$

Comme l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température, qui dans notre exemple reste constante, $U_2 - U_1 = 0$,

et par suite

$$Q = A.$$

Ainsi la chaleur Q prise à la source de chaleur a été entièrement transformée en travail. Il n'y a là aucune contradiction avec le postulat du second principe puisque la transformation envisagée n'est pas cyclique et la machine ne fonctionne pas périodiquement. Le postulat du second principe aurait été mis en défaut si on avait réussi, par un moyen quelconque, à comprimer le gaz de manière à le ramener dans son état initial, et tout en maintenant le poids à la hauteur qu'il avait atteinte à ramener le piston dans sa position initiale sans qu'aucun corps extérieur *n'ait subi de changement*, excepté la source de chaleur dont une partie de l'énergie interne a été utilisée pour produire du travail. Le second principe de la thermodynamique affirme que ce cycle de transformations est irréalisable.

L'énoncé de Planck ne diffère de celui de Thomson que par la forme. Pour raison de commodité nous appellerons *transformation de Thomson-Planck* une transformation cyclique imaginaire dont l'unique résultat serait de produire du travail par refroidissement de la source de chaleur. On pourra dire alors que le postulat consiste à affirmer que *la transformation de Thomson-Planck est irréalisable.*

5. En 1850, Clausius (1822-1888) donna une autre formulation du postulat fondamental : « La chaleur ne peut spontanément passer d'un corps moins chaud à un corps plus chaud ». On doit entendre ici par chaleur l'énergie interne du corps. L'énoncé de Clausius ne se réduit pas du tout à affirmer que du fait d'un contact direct des corps la chaleur passe toujours du corps le plus chaud à un corps moins chaud. Cette proposition est non pas l'énoncé d'une loi physique, mais une simple définition de ce qu'il faut entendre par corps plus chaud et par corps moins chaud (cf. § 4, pt. 4). L'échange de chaleur (ou plus précisément l'échange d'énergie interne) peut être effectué non seulement par contact thermique, mais par une infinité d'autres procédés. Par exemple, tous les corps émettent et absorbent des radiations visibles et invisibles (ondes électromagnétiques). Le rayonnement émis par un corps donné peut être focalisé sur un autre corps à l'aide d'une lentille ou d'un miroir sphérique et assurer ainsi une transmission de chaleur. Or on ne peut réaliser n'importe quelle transmission de chaleur et le postulat de Clausius affirme justement qu'il n'existe *aucun procédé* permettant de prendre de la chaleur à un corps plus froid et de la transmettre à un corps plus chaud sans qu'aucun changement ne se produise par ailleurs. Tous les processus imaginaires qui permettraient de le faire sont appelés *transformations de Clausius.* Le postulat affirme donc que *la transformation de Clausius est irréalisable.*

Or le postulat de Clausius n'implique pas que la transmission de chaleur d'un corps froid à un corps chaud soit absolument impos-

sible. Il affirme qu'elle n'est impossible que si *aucun changement ne se produit* dans tous les autres corps. C'est ce qu'il faut entendre par le mot *spontanément* figurant dans l'énoncé de Clausius. Mais si on admet que d'autres corps sont le siège de transformations, la transmission de chaleur d'un corps froid à un corps chaud devient possible. Ces transformations sont dites *de compensation*. Ainsi, dans les réfrigérateurs, la chaleur prise à un corps froid est transmise à un corps chaud. Il n'y a là aucune contradiction avec le postulat de Clausius puisque cette transmission de chaleur n'est pas spontanée, étant réalisée à l'aide d'un moteur électrique. Le réfrigérateur électrique cesse de fonctionner dès qu'on coupe le courant d'alimentation. La machine thermique la plus simple dont il a été question au début de ce paragraphe (voir fig. 23) peut fonctionner comme *réfrigérateur*. Pour cela la détente du fluide moteur doit s'effectuer suivant le chemin $1b2$ et sa compression suivant le chemin $2a1$. Lors de la détente suivant $1b2$ la machine prend à la source froide la chaleur Q_2 et lors de la compression suivant $2a1$ elle cède à la source chaude la chaleur $Q_1 > Q_2$. La machine reçoit simultanément le travail positif $A' = Q_1 - Q_2$ qui constitue ici la transformation de compensation.

6. Du fait que la transformation de Thomson-Planck est irréalisable, il découle que la transformation de Clausius l'est également.

Pour démontrer cette assertion nous allons supposer que la transformation de Clausius est possible. Faisons parcourir un cycle à la machine thermique la plus simple lors duquel elle prend à la source chaude la chaleur Q_1, transmet à la source froide la chaleur Q_2 et produit un travail positif $A = Q_1 - Q_2$. Après cela, à l'aide d'une transformation de Clausius, prenons à la source froide la chaleur Q_2 pour la restituer à la source chaude. Ainsi sera réalisé un cycle dont l'unique résultat serait la production d'un travail A aux dépens d'une quantité de chaleur équivalente $Q_1 - Q_2$ prise à la source chaude. Aucun autre changement ne s'est produit nulle part ailleurs. Or tout cela constitue une transformation de Thomson-Planck qui, par hypothèse, est irréalisable. La contradiction qui apparaît ainsi démontre notre proposition.

7. Inversement, l'impossibilité de réaliser la transformation de Clausius implique que la transformation de Thomson-Planck est irréalisable. Pour le démontrer nous allons supposer que la transformation de Thomson-Planck est réalisable. En faisant parcourir à la machine un cycle de Thomson-Planck, nous pourrons alors prendre à la source froide une quantité de chaleur Q et l'utiliser pour fournir un travail mécanique tel que la remontée d'un poids. Nous utiliserons ensuite l'énergie du poids remonté pour réchauffer, par frottement par exemple, la source chaude. On réalisera ainsi le transfert à la source chaude de la chaleur Q prise à la source froide sans aucun autre changement dans la Nature. Or c'est la transformation de Clausius qui, par hypothèse, est irréalisable. Le fait qu'on

aboutit ainsi à une contradiction démontre notre proposition. Dans cette démonstration nous avons utilisé, en plus du postulat de Clausius, l'hypothèse que l'énergie potentielle du poids qui a été relevé peut être intégralement transformée en chaleur. Cette assertion découle de l'expérience quotidienne selon laquelle un corps pesant qui rencontre en tombant un obstacle finit toujours par s'arrêter. L'énergie potentielle du corps pesant disparaît mais de la chaleur apparaît. Selon le premier principe, cette quantité de chaleur est exactement équivalente à l'énergie potentielle perdue du corps pesant.

Les postulats de Clausius et de Thomson-Planck sont donc équivalents.

§ 29. Transformations réversibles et irréversibles

1. Lorsqu'à la suite d'une certaine transformation le système passe d'un état A dans un état B différent et s'il existe ne serait-ce qu'un procédé unique pour le faire revenir à l'état initial A sans faire subir à tous les autres corps le moindre changement, on dit que cette transformation est *réversible*. Dans le cas où on ne peut le faire d'aucune façon, on dit que la transformation envisagée est *irréversible*. Un exemple de transformation irréversible est le transfert de chaleur d'un corps plus chaud à un corps moins chaud par le procédé de contact thermique. L'irréversibilité de cette transformation résulte directement du postulat de Clausius. La production de chaleur par frottement est un autre exemple d'une transformation irréversible. L'irréversibilité est alors un corollaire du postulat de Thomson-Planck.

Une transformation est dite *réversible dans le sens large du terme* (ou *parfaitement réversible*) si on peut faire revenir le système de l'état final B à l'état initial A par *n'importe quel procédé* et sans exiger que le système passe par la même succession d'états intermédiaires que dans le sens direct $A \rightarrow B$. Dans le cas où dans la transformation inverse $B \rightarrow A$ le système doit passer par la même succession d'états intermédiaires que dans la transformation directe $A \rightarrow B$, la transformation $A \rightarrow B$ est dite *réversible dans le sens restreint du terme* (ou *simplement réversible*). Il est évident que tout processus réversible dans le sens restreint du terme est aussi réversible dans le sens large.

2. *Toutes les transformations quasi statiques sont simplement réversibles*. En effet, toute transformation quasi statique est une transformation infiniment lente constituée par une succession d'états d'équilibre, ou plus exactement d'états infiniment proches des états d'équilibre. Si on considère un état d'équilibre, par définition même de l'équilibre en l'absence d'actions extérieures il subsiste indéfiniment. Pour faire démarrer une transformation on doit rompre l'équilibre par des actions extérieures, c'est-à-dire modifier les paramètres exté-

rieurs et la température du milieu ambiant. Pour que la transformation soit quasi statique, il faut que ces changements soient tellement lents qu'à tout instant le système se trouve dans un état d'équilibre ou dans un état infiniment proche d'un état d'équilibre. A la limite on obtient une transformation idéalisée évoluant à une vitesse infiniment petite et constituée par une succession d'états d'équilibre. A l'aide de telles transformations on peut faire passer le système d'un état initial A à un état final B aussi éloigné qu'on le veut de l'état initial, à condition d'y mettre le temps nécessaire. Si on inverse les signes des accroissements infiniment petits des paramètres extérieurs et de la température, on fera revenir le système à l'état initial A en parcourant dans l'ordre inverse une succession d'états intermédiaires infiniment peu différents des états parcourus lors de la transformation directe. A la limite, lorsque les transformations directe et inverse correspondent rigoureusement à l'équilibre, cette petite différence disparaît complètement. A la suite des transformations directe et inverse, les corps environnants n'auront subi aucun changement puisque les paramètres extérieurs et la température du milieu ambiant reprennent exactement les mêmes valeurs qu'ils avaient initialement. On peut donc dire qu'une transformation quasi statique est réversible aussi bien dans le sens large du terme que dans son sens restreint. Cette proposition est largement utilisée en thermodynamique où on admet que *tout cycle quasi statique peut évoluer dans le sens direct et dans le sens inverse.*

3. Pour illustrer ces considérations, considérons à titre d'exemple un système adiabatique isolé tel qu'un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile. Pour créer la pression extérieure P on placera sur le piston un poids donné. Pour modifier commodément le poids, on supposera qu'il est constitué par du sable fin. Provoquons une détente adiabatique du gaz qui le fait passer de l'état d'équilibre initial M dans l'état d'équilibre final N (fig. 24). Cette transformation sera réalisée en enlevant du sable grain par grain. Lorsqu'on enlève le premier grain de sable, la pression extérieure diminue et le gaz se détend. La détente est alors tellement petite qu'on a peine à la déceler, mais en fait c'est une transformation hors d'équilibre s'accompagnant de mouvements macroscopiques compliqués du gaz. En fin de compte le gaz retrouve un état d'équilibre représenté sur le diagramme par le point *1*. En enlevant un deuxième grain de sable, on provoque une nouvelle transformation du gaz, elle aussi hors d'équilibre, qui aboutit finalement à l'état d'équilibre *2*. En répétant cette opération n fois de suite, on fera passer le gaz dans l'état d'équilibre N, après avoir parcouru un nombre fini $(n - 1)$ d'états d'équilibre intermédiaires *1*, *2*, . . ., $(n - 1)$. Comme chacun de ces

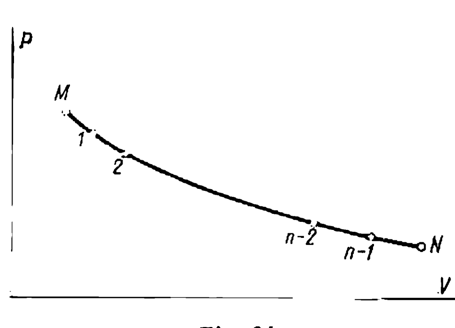


Fig. 24

états découle de l'état précédent au prix d'une petite transformation hors d'équilibre, la transformation $M \to N$ est une transformation hors d'équilibre.

Essayons maintenant de ramener le gaz dans son état initial M en augmentant grain par grain la charge du piston. Nous parcourons alors la même suite finie d'états d'équilibre $(n - 1), (n - 2), \ldots, M$ que lors de la transformation directe. Mais les petites transformations hors d'équilibre intermédiaires ne seront plus les mêmes. Par exemple, lors de la transformation inverse $N \to (n - 1)$ le gaz sera comprimé sous une pression un peu plus grande (puisque le nombre de grains de sable se trouvant sur le piston a été augmenté de un) que lors de la transformation directe $(n - 1) \to N$. Par suite on devra fournir au gaz un travail plus grand que celui qu'il avait fourni lors de la transformation directe. La transformation $M \to N$ qui est constituée par un nombre fini d'états d'équilibre est donc elle-même irréversible.

Supposons maintenant que le poids des grains de sable diminue indéfiniment et que leur nombre augmente lui aussi indéfiniment, le poids total du tas de sable étant maintenu constant. A la limite la transformation hors d'équilibre $M \to N$ deviendra quasi statique et se laissera représenter par la courbe continue MN. La transformation inverse sera représentée par la même courbe, mais parcourue dans le sens inverse. Le travail fourni par le gaz lors de la transformation directe sera égal au travail fourni pendant la transformation inverse; ce travail est représenté par l'aire d'un trapèze curviligne limité dans sa partie supérieure par la courbe MN. Pour ramener le gaz dans son état initial, on devra dépenser le même travail que celui qui fut fourni par le gaz lors de sa détente. Il est évident que la détente quasi statique du gaz est une transformation réversible dans le sens limité de ce terme.

PROBLÈMES

1. Une mole de gaz parfait de chaleur massique C_V est contenue dans un cylindre à parois adiabatiques muni d'un piston mobile pouvant s'y déplacer sans frottement. Le piston est soumis à une pression extérieure P_1 constante. A un certain instant on fait croître ou décroître brusquement la pression extérieure jusqu'à la valeur P_2. (On y arrive en enlevant une partie de la charge portée par le piston ou en rajoutant une certaine charge.) Du fait de cette variation brusque de la charge, le volume du gaz varie adiabatiquement. Calculer la température et le volume du gaz lorsque celui-ci retrouve son état d'équilibre thermodynamique.

S o l u t i o n. Lorsqu'un gaz est détendu ou comprimé adiabatiquement, il ne reçoit ni ne cède aucune quantité de chaleur, mais fournit un travail $A = P_2 \Delta V$; par suite $\Delta U + P_2 \Delta V = 0$. Comme $U = C_V T$, on en tire

$$C_V (T_2 - T_1) + P_2 (V_2 - V_1) = 0$$

ou

$$C_V (T_2 - T_1) + R T_2 = P_2 V_1.$$

Par conséquent

$$T_2 = \frac{C_V T_1 + P_2 V_1}{C_P}, \tag{29.1}$$

$$V_2 = \frac{R T_2}{P_2}. \tag{29.2}$$

2. Reprenons le problème précédent et supposons qu'une fois l'équilibre rétabli, on fait revenir d'un seul coup la pression à sa valeur initiale P_1. Calculer la température finale T_3 et le volume final V_3 du gaz lorsqu'il retrouvera à nouveau son état d'équilibre thermodynamique.

Solution. En utilisant les résultats du problème précédent, on obtient

$$T_3 = \frac{C_V T_2 + P_1 V_2}{C_P}, \qquad V_3 = \frac{RT_3}{P_1}. \tag{29.3}$$

A l'aide de l'équation de Clapeyron $PV = RT$ et de la relation de R. Mayer $C_P - C_V = R$, on peut mettre l'expression de T_3 sous la forme suivante:

$$T_3 = T_1 + \frac{C_V}{C_P^2} \frac{V_1 (P_2 - P_1)^2}{P_2}. \tag{29.4}$$

Cette formule montre qu'après deux transformations adiabatiques consécutives la température et le volume du gaz augmentent toujours. Si la variation de pression est infiniment petite, selon (29.4) les variations de la température et du volume seront des infiniment petits de *second ordre*. Au premier ordre de grandeur près, les paramètres restent constants. On en conclut que si on effectue une détente adiabatique du gaz en diminuant par portions infinitésimales la charge du piston, puis en l'augmentant de la même façon, la température et le volume du gaz dans l'état final ne se distingueront de leurs valeurs initiales que d'une quantité infiniment petite. A la limite, lorsque les portions dont on diminue ou dont on augmente la charge du piston tendent vers zéro et que leur nombre tend vers l'infini, le gaz exécute une transformation finie en repassant à la compression par les mêmes états d'équilibre successifs que ceux qu'il avait parcourus pendant sa détente.

§ 30. Le cycle de Carnot et le théorème de Carnot

1. Parmi les différents cycles de transformations une importance particulière revient en thermodynamique au *cycle de Carnot*. C'est une transformation quasi statique lors de laquelle le système étudié est successivement mis en contact thermique avec deux sources de chaleur, l'une ayant la température T_1 et l'autre la température T_2. On supposera dans tout ce qui suit que $T_1 > T_2$. La source de chaleur ayant la température plus haute T_1 est désignée sous le nom de *source chaude* (ou chaudière) et celle dont la température T_2 est plus basse s'appelle *source froide* (ou condenseur). Le cycle de Carnot comporte les opérations suivantes. Tout d'abord le système se trouvant à la température T_1 est mis en contact thermique avec la source chaude, et en diminuant de façon infiniment lente la pression extérieure on provoque sa détente quasi statique suivant l'isotherme *12* (fig. 25). Pendant cette transformation le système reçoit de la source chaude une quantité de chaleur Q_1 et fournit contre la pression extérieure le travail A_{12}. Ensuite on rend le système adiabatique et on le soumet à une détente quasi statique suivant la courbe adiabatique *23* jusqu'à ce que sa température devienne égale à T_2 qui est la température de la source froide. Pendant la détente adiabatique le système fournit le travail A_{23} contre la pression extérieure. Lorsque le système se trouve dans l'état *3* on le met en contact thermique avec la source froide et en augmentant de façon continue la pression exté-

rieure on le comprime de façon isotherme jusqu'à ce qu'il parvienne à l'état *4*. Pendant tout ce temps on fournit au système du travail (le système fournit donc un travail négatif A_{34}) et on restitue à la source froide une quantité de chaleur Q_2. L'état *4* doit être tel que l'on puisse ramener le système dans son état initial *1* par une compression quasi statique le long de la courbe adiabatique *41*. Une telle transformation exige que le système reçoive un travail (ou que le système fournisse un travail négatif A_{41}). A la fin du cycle de Carnot l'énergie interne du système reste la même qu'au début et par conséquent le travail produit par le système est $A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 - Q_2$. En introduisant le rendement η du cycle de Carnot défini par la relation (28.4), nous pouvons écrire

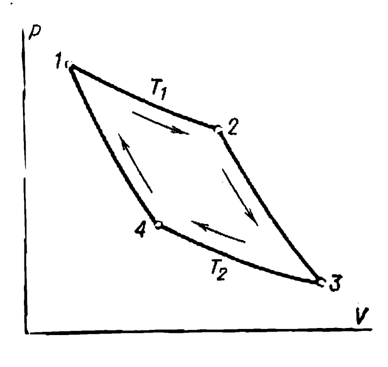


Fig. 25

$$Q_2 = (1 - \eta) Q_1. \qquad (30.1)$$

2. Nous allons donner maintenant une démonstration du théorème de Carnot : *quels que soient la machine thermique et le fluide moteur utilisés, le rendement d'une machine thermique parcourant un cycle de Carnot ne dépend que des températures T_1 et T_2 de la source chaude et de la source froide.*

Pour en faire la démonstration, nous considérerons deux machines de Carnot ayant une source chaude commune de température T_1 et une source froide commune de température T_2. Posons que η est le rendement de la première machine et η' celui de la seconde. Supposons que $\eta > \eta'$. Nous allons démontrer que cette hypothèse est en contradiction avec le postulat du second principe de la thermodynamique. Comme le cycle de Carnot est quasi statique, il peut être parcouru dans le sens direct et dans le sens inverse. Faisons fonctionner la première machine dans le sens direct qui est le sens où la machine produit du travail. Posons qu'après m cycles cette machine a reçu de la source chaude une quantité de chaleur Q_1, qu'elle a restitué à la source froide une quantité de chaleur Q_2 et qu'elle a fourni un travail $A = Q_1 - Q_2$ qui a été utilisé, par exemple, pour la remontée d'un poids. Arrêtons la première machine et utilisons l'énergie potentielle du poids pour faire fonctionner la deuxième machine dans le sens inverse. Cette deuxième machine fonctionnera donc comme une machine frigorifique. Posons qu'après m' cycles elle aura reçu de la source froide une quantité de chaleur Q_2', aura cédé à la source

chaude une quantité de chaleur Q_1' et aura accompli un travail $A' = Q_1' - Q_2'$. Le bilan de m cycles de la première machine et de m' cycles de la seconde se présente comme suit:

la source chaude a fourni une quantité de chaleur $(Q_1 - Q_1')$;

la source froide a fourni une quantité de chaleur $(Q_2' - Q_2)$;

la machine a fourni un travail $A - A' = (Q_1 - Q_2) - (Q_1' - Q_2') = \eta Q_1 - \eta' Q_1'$.

La suite de la démonstration dépend du choix du postulat du second principe: celui de Thomson-Planck ou celui de Clausius. Si on se réfère au postulat de Thomson-Planck on raisonnera de la façon suivante. Choisissons les nombres entiers m et m' de manière que $Q_1 - Q_1' = 0$, chose qu'il est toujours possible de faire puisque $Q_1 = mq_1$, $Q_1' = m'q_1'$, q_1 étant la quantité de chaleur que prend par cycle la première machine à la source chaude et q_1' étant la quantité de chaleur que restitue par cycle la seconde machine à la même source chaude. Si les quantités q_1 et q_1' sont commensurables, on peut toujours choisir des entiers m et m' tels que $mq_1 - m'q_1' = 0$, soit $Q_1 - Q_1' = 0$. Si ces quantités sont incommensurables, on peut prendre des entiers m et m' suffisamment grands pour que l'égalité ci-dessus soit vérifiée avec une précision fixée d'avance. Il est donc toujours possible de choisir des entiers m et m' tels que $Q_1 - Q_1' = 0$. Le bilan du cycle se présentera alors sous la forme suivante:

L'état de la source chaude ne s'est pas modifié.

La source froide a fourni une quantité de chaleur $(Q_2' - Q_2) = (\eta - \eta') Q_1 > 0$.

La machine a fourni un travail $\eta Q_1 - \eta' Q_1' = (\eta - \eta') Q_1 > 0$.

Ainsi l'unique résultat du cycle serait la production du travail $(\eta - \eta') Q_1 > 0$ aux dépens d'une quantité équivalente de chaleur puisée à la source froide. Or c'est la transformation de Thomson-Planck dont la réalisation mettrait en défaut le postulat du second principe de la thermodynamique. Il s'ensuit que l'hypothèse selon laquelle $\eta > \eta'$ n'est pas valable. Il en est de même de l'hypothèse $\eta' > \eta$. Pour s'en rendre compte il suffit de faire fonctionner la deuxième machine dans le sens direct du cycle de Carnot et la première machine dans le sens inverse du cycle de Carnot et de reprendre le raisonnement ci-dessus. Il s'ensuit que $\eta = \eta'$, ce qui démontre le théorème.

3. Il est instructif de déduire l'inégalité ci-dessus du postulat de Clausius. En prenant pour base de raisonnement le postulat de Clausius, la démonstration devient quelque peu différente. Choisissons les nombres entiers m et m' tels que le travail fourni par les deux machines soit nul: $\eta Q_1 - \eta' Q_1' = 0$. Le bilan du cycle est alors:

la source chaude a reçu une quantité de chaleur $Q_1' - Q_1 = \frac{\eta - \eta'}{\eta'} Q_1 > 0$,

la source froide a fourni une quantité de chaleur $Q_2' - Q_2 = (1 - \eta') \times Q_1' - (1 - \eta) Q_1 = Q_1' - Q_1 > 0$.

Pa ailleurs rien n'a changé.

Le seul résultat du cycle est un transfert de chaleur de la source froide à la source chaude, ce qui est en contradiction avec le postulat de Clausius et démontre ainsi le théorème de Carnot.

§ 31. L'échelle thermodynamique de température

1. En 1848, William Thomson (lord Kelvin) fit remarquer que le théorème de Carnot pouvait être utilisé pour établir une échelle de température rationnelle, indépendante des propriétés individuelles du corps thermométrique et de la conception du thermomètre.

D'après le théorème de Carnot le rendement du cycle de Carnot ne dépend que des températures des sources chaude et froide. En notant t_1 et t_2 les températures empiriques de ces deux sources mesurées à l'aide d'un thermomètre quelconque (à gaz, à mercure, à résistance, etc.), le rendement s'exprimerait alors par une formule telle que

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2), \tag{31.1}$$

Fig. 26

où $f(t_1, t_2)$ est une *fonction universelle des températures empiriques choisies t_1 et t_2*. Comme la forme de cette fonction ne dépend absolument pas de la construction de la machine de Carnot et de la nature du corps thermométrique, W. Thomson proposa d'utiliser le cycle de Carnot pour définir une échelle de température.

2. Pour établir une *échelle thermodynamique de température*, introduisons une fonction universelle des températures t_1 et t_2 plus simple:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2), \tag{31.2}$$

Il est facile d'exprimer cette fonction à l'aide de l'ancienne fonction $f(t_1, t_2)$. Pour trouver la forme générale de la fonction $\varphi(t_1, t_2)$ prenons trois sources de chaleur dont les températures sont maintenues constantes. Soient t_1, t_2 et t_3 les températures empiriques de ces trois sources de chaleur. Avec ces trois sources faisant fonction de sources chaudes et froides, réalisons les trois cycles de Carnot représentés sur la figure 26. Pour les cycles de Carnot *1234* et *4356* on peut écrire

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2),$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \varphi(t_2, t_3).$$



En éliminant Q_2 entre ces deux équations on obtient

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_2)\ \varphi(t_2, t_3).$$

Ces deux cycles combinés selon le schéma de la figure 26 sont équivalents au cycle de Carnot *1256* puisque l'isotherme *43* est parcourue deux fois en sens opposés et peut donc être rejetée. Il s'ensuit que

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_3).$$

En comparant les deux dernières égalités on obtient

$$\varphi(t_1, t_2)\ \varphi(t_2, t_3) = \varphi(t_1, t_3), \tag{31.3}$$

d'où

$$\varphi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}, \tag{31.4}$$

soit

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}. \tag{31.5}$$

Cette relation est vérifiée pour toute valeur de t_3. Comme le premier membre ne dépend pas de t_3, le rapport figurant dans le second membre ne peut dépendre de t_3. On peut donc fixer la valeur de t_3 sans changer la valeur de ce rapport. Mais alors le numérateur figurant dans le second membre de la formule (31.5) ne dépend que de la seule variable t_1. Notons $\Theta(t_1)$ cette dernière fonction. De même le dénominateur ne sera fonction que de la variable t_2. Ainsi

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_2)}. \tag{31.6}$$

La fonction $\varphi(t_1, t_2)$ est donc le rapport de deux valeurs d'*une seule et même fonction* $\Theta(t)$ pour $t = t_1$ et $t = t_2$. Comme la valeur de $\Theta(t)$ ne dépend que de la température, on peut l'adopter pour mesurer la température du corps. La quantité $\Theta(t)$ s'appelle *température thermodynamique absolue*. Le rapport de deux températures thermodynamiques $\Theta_1 \equiv \Theta(t_1)$ et $\Theta_2 \equiv \Theta(t_2)$ est défini par la relation

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \tag{31.7}$$

3. En principe on peut déterminer expérimentalement la valeur du rapport Θ_1/Θ_2. Il suffit pour cela de mesurer les quantités de chaleur Q_1 et Q_2. Mais une fois connue la valeur de ce rapport, les températures Θ_1 et Θ_2 ne s'en déduisent pas univoquement puisque la fonction $\Theta(t) = \varphi(t, t_3)$ dépend du paramètre t_3 dont la valeur est arbitraire. La valeur du rapport (31.7) ne dépend pas de la valeur du paramètre t_3. Suivant la valeur de ce paramètre les températures thermodynamiques seront différentes. A la place de la fonction $\Theta(t)$ on pourrait adopter comme température thermodynamique la quantité

$\Theta'(t) = \psi(t_3)\,\Theta(t)$, où $\psi(t_3)$ est une fonction arbitraire. La valeur du rapport (31.7) n'en sera pas affectée, mais en donnant au paramètre t_3 des valeurs différentes on arriverait à définir une *infinité d'échelles de température* se distinguant par l'unité de température. Afin de définir de manière univoque la température thermodynamique Θ, on peut envisager deux procédés.

Premièrement, on choisit deux *repères thermométriques fixes*, par exemple le point normal de fusion de la glace et le point normal d'ébullition de l'eau. Notons Θ_f et $\Theta_{éb}$ les températures thermodynamiques de ces points fixes et Q_f et $Q_{éb}$ les quantités de chaleur correspondantes dans le cycle de Carnot. Choisissons une valeur donnée pour la différence de température $\Theta_{éb} - \Theta_f$, posons, par exemple, qu'elle est égale à 100 degrés. Ainsi l'intervalle de température entre les points normaux de fusion de la glace et d'ébullition de l'eau sera divisé en 100 parties égales; chacune de ces parties fut appelée *degré Kelvin* et depuis peu s'appelle *kelvin* tout court. Disposant de deux équations

$$\frac{\Theta_{éb}}{\Theta_f} = \frac{Q_{éb}}{Q_f}, \quad \Theta_{éb} - \Theta_f = 100 \tag{31.8}$$

on peut calculer les valeurs de $\Theta_{éb}$ et de Θ_f. Pour cela il faut mesurer la valeur du rapport $Q_{éb}/Q_f$. Quoique ce rapport n'ait été déterminé dans aucune expérience réelle, des mesures indirectes ont permis de trouver les valeurs suivantes:

$$\Theta_f \approx 273{,}15\ \text{K}, \quad \Theta_{éb} \approx 373{,}15\ \text{K}. \tag{31.9}$$

On peut calculer la température thermodynamique Θ de n'importe quel corps par la formule

$$\frac{\Theta}{\Theta_f} = \frac{Q}{Q_f}, \tag{31.10}$$

après avoir réalisé un cycle de Carnot entre le corps étudié et la glace fondante et mesuré les quantités de chaleur correspondantes Q et Q_f. L'échelle de température ainsi définie est l'*échelle thermodynamique absolue de température.*

Deuxièmement, on peut attribuer conventionnellement une valeur Θ déterminée à un repère thermométrique fixe, puis calculer à l'aide d'une formule analogue à (31.10) la température de tout corps. Comme repère thermométrique fixe on peut choisir la température de fusion de la glace et par convention attribuer à ce repère la température $\Theta_f = 273{,}15$ K. Nous définirons ainsi une échelle thermodynamique absolue de température qui, aux erreurs expérimentales près, coïncidera avec l'échelle définie suivant le premier procédé. Les mesures ont montré que dans cette échelle la température du point triple de l'eau vaut 273,16 K environ.

4. Nous voyons ainsi que dans le premier procédé on utilise *deux* repères thermométriques fixes et *un seul* dans le second procédé.

Du point de vue théorique les deux procédés sont équivalents, mais pour la pratique il faut tenir compte des erreurs entachant la reproductibilité des repères fixes. L'erreur de reproduction du point normal d'ébullition de l'eau est comprise entre 0,002 et 0,01 °C et celle du point normal de fusion de la glace entre 0,0002 et 0,001 °C. Le point triple de l'eau peut être connu avec une erreur n'excédant pas 0,0001 °C. C'est pour cela que la X[e] Conférence générale des poids et mesures (1954) a adopté le procédé de définition de l'échelle thermodynamique absolue, utilisant un *seul repère thermométrique* — le point triple de l'eau, et lui attribua la température 273,16 K (valeur **exacte**). Par suite, dans l'échelle thermodynamique absolue moderne, la différence entre les températures de fusion de la glace et d'ébullition de l'eau n'est qu'approximativement égale à 100°. Les températures de ces points fixes 273,15 K et 373,15 K sont elles aussi approchées. Mais la température 273,16 K du point triple de l'eau est **exacte par définition.**

5. La température thermodynamique absolue ne peut changer de signe. Par convention, la température absolue du point fixe utilisé pour définir l'échelle de température étant positive, *la température thermodynamique absolue ne peut prendre de valeurs négatives.* C'est ce que nous allons démontrer maintenant.

Supposons qu'il existe un corps dont la température absolue Θ_2 est négative: $\Theta_2 < 0$. Utilisons ce corps comme source froide dans la machine thermique de Carnot. Comme source chaude nous prendrons un autre corps dont la température absolue Θ_1 est positive: $\Theta_1 > 0$ (il doit bien exister un corps ayant une température positive puisque par définition la température absolue du repère fondamental est positive). Posons que dans l'évolution du cycle de Carnot la source chaude a fourni une quantité de chaleur $Q_1 > 0$. La source froide recevra alors une quantité de chaleur $Q_2 = \frac{\Theta_2}{\Theta_1} Q_1$. Puisque par hypothèse $\frac{\Theta_2}{\Theta_1} < 0$, on a $Q_2 < 0$. Cela signifie qu'en réalité la source froide a fourni et non pas reçu la chaleur: $-Q_2 = |Q_2|$. Dans le parcours du cycle un travail positif a été produit: $A = Q_1 - Q_2 = Q_1 + |Q_2|$. Considérons que la source chaude et la source froide constituent un seul réservoir de chaleur. Le seul résultat du cycle de Carnot consiste en ce que ce réservoir de chaleur a fourni la quantité de chaleur $Q_1 + |Q_2|$ aux dépens de laquelle a été produit le travail équivalent $A = Q_1 + |Q_2|$. Or c'est la transformation de Thomson-Planck dont la réalisation infirmerait le postulat du second principe de la thermodynamique. Il s'ensuit que l'hypothèse $\Theta_2 < 0$ est erronée, ce qui signifie que la température thermodynamique absolue ne peut être négative. La température la plus basse dont l'existence est admise par le postulat du second principe est $\Theta = 0$. C'est le *zéro absolu de température* qui se trouve à 273,16 K

au-dessous de la température du point triple. Ainsi le second principe de la thermodynamique implique l'existence du zéro absolu. Il est évident que ce principe ne peut dire si le zéro absolu de température est accessible ou ne l'est pas, mais il affirme qu'*aucun corps ne peut être refroidi au-delà du zéro absolu.*

Les considérations que nous venons de développer démontrent seulement que la température thermodynamique absolue est une *grandeur qui a toujours le même signe.* Les températures absolues de deux corps ne peuvent être de signes différents. Quel signe choisir, positif ou négatif, est une affaire de convention. Il a été convenu que la température du principal point de repère devait être positive, par suite toutes les températures absolues sont positives. On aurait pu faire l'inverse et alors toutes les températures absolues auraient été négatives.

6. En physique statistique quantique on donne une généralisation de la notion de température. Certains systèmes quantiques peuvent se trouver dans des états qui, tout formellement, peuvent être définis comme des états de *températures absolues négatives.* Il n'y a là aucune contradiction avec la thermodynamique, car celle-ci n'envisage que la température des *états d'équilibre thermodynamique.* Les états de température absolue négative envisagés en physique statistique sont des *états hors d'équilibre thermodynamique*; à ces derniers la notion thermodynamique de température ne s'applique plus.

§ 32. Identité de l'échelle thermodynamique de température et de l'échelle du thermomètre à gaz parfait

Nous allons démontrer que *l'échelle thermodynamique absolue de température est identique à l'échelle absolue du thermomètre à gaz parfait.* (Nous noterons T la température mesurée dans cette dernière échelle.) Réalisons un cycle de Carnot en prenant comme fluide moteur un gaz parfait. Pour simplifier nous admettrons que l'on prend une mole de gaz parfait. Calculons d'abord la quantité de chaleur Q_1 fournie par la source chaude le long de l'isotherme *12* (fig. 25). Selon le premier principe $\delta Q = dU + PdV$. Comme l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température, le long de l'isotherme $dU = 0$ et par suite $\delta Q = PdV = RT_1 \frac{dV}{V}$. En intégrant on trouve

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Pendant la détente adiabatique *23* le gaz ne reçoit pas de chaleur. De ce fait Q_1 représente la quantité de chaleur totale que fournit par cycle la source chaude. On calcule de même la chaleur Q_2 que

reçoit par cycle la source froide. Elle est égale à

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Il s'ensuit que

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln \frac{V_2}{V_1}}{\ln \frac{V_3}{V_4}}.$$

Le facteur logarithmique figurant dans le second membre de cette relation est égal à l'unité. En effet pour se rendre compte que la quantité $\gamma = C_P/C_V$ ne dépend pas de la température il est commode d'utiliser l'équation de l' adiabatique $TV^{\gamma-1}$ = const. En appliquant cette équation aux adiabatiques *23* et *14* (cf. fig. 25) on obtient

$$T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1},$$
$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1}.$$

En divisant membre à membre on trouve $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Cette relation démontre notre proposition. On notera qu'elle est vérifiée même pour les gaz parfaits dont la quantité γ dépend de la température. En effet pour une détente ou une compression adiabatique $\delta Q = C_VdT + PdV = 0$ ou $C_VdT + RT\frac{dV}{V} = 0$. On en tire

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{R}\frac{dT}{T}.$$

La chaleur massique C_V d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Il en résulte qu'en intégrant cette dernière équation le long des adiabatiques *23* et *14* on obtient le même résultat:

$$\int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} = \int_{V_1}^{V_4} \frac{dV}{V}$$

ou

$$\ln \frac{V_3}{V_2} = \ln \frac{V_4}{V_1}.$$

Il en découle

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

c'est ce qu'il fallait démontrer. Par conséquent

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \qquad (32.1)$$

En comparant (32.1) et (31.7) on trouve

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2}. \qquad (32.2)$$

Il résulte de cette relation que l'échelle thermodynamique absolue de température deviendra identique à l'échelle correspondante du thermomètre à gaz parfait si on attribue *la même valeur de température* au point fixe principal (ou à la différence de température entre deux points fixes). Comme c'est ce que l'on fait en pratique, l'identité de ces deux échelles est démontrée: $T = \Theta$. Dans ce qui suit on désignera par la même lettre T la température thermodynamique absolue et la température du gaz parfait. Il est utile de remarquer que l'identité des deux échelles de température se conserve quel que soit le gaz parfait considéré et quelle que soit la dépendance de C_V avec la température.

§ 33. Réduction de l'échelle du thermomètre à gaz à l'échelle thermodynamique

1. La machine de Carnot ne permet d'établir que le principe d'une échelle de température, mais ne convient pas aux mesures pratiques de la température. En pratique on mesure toujours des *températures empiriques* à l'aide de thermomètres réels. Il s'agit alors d'apporter aux indications de ces thermomètres des *corrections* convenables pour les ramener à l'échelle thermodynamique absolue. Nous avons montré au paragraphe précédent que les indications fournies par un thermomètre à gaz parfait ne nécessitent aucune correction. Mais il n'existe aucun gaz rigoureusement parfait et tous les gaz réels présentent des écarts par rapport au comportement des gaz parfaits, qui sont surtout notables aux très basses et aux très hautes températures. Nous allons montrer par quel procédé on arrive à calculer les corrections qu'il faut apporter aux indications d'un thermomètre à *gaz réel* (le gaz qui convient le mieux est l'hélium).

2. L'équation d'état de n'importe quelle substance peut s'écrire sous la forme: $P = P(T, V)$ ou après multiplication par V sous la forme $PV = VP(T, V) = f(T, V)$. Remplaçons le volume V par la densité $\rho \sim 1/V$ que nous considérerons comme variable. Alors $PV = F(T, \rho)$. En supposant que la substance est un gaz réel, on développera la fonction $F(T, \rho)$ suivant les puissances de ρ:

$$PV = F(T, 0) + \frac{\partial F(T, 0)}{\partial \rho}\rho + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F(T, 0)}{\partial \rho^2}\rho^2 + \dots$$

Le premier terme de ce développement $F(T, 0)$ représente la valeur du produit PV pour $\rho \to 0$, c'est-à-dire pour un gaz évanescent qui se comporte comme un gaz parfait. Donc pour une mole de gaz $F(T, 0) = RT$. Tous les autres coefficients ne dépendent que de la température. Si on introduit de nouveau le volume $V \sim 1/\rho$, le développement s'écrira

$$PV = RT\left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots\right), \qquad (33.1)$$

où B_2, B_3, ... sont des fonctions déterminées de la température portant le nom de *viriels* (B_2 est le second viriel, B_3 le troisième viriel, etc., le premier viriel étant égal à l'unité). Si la densité du gaz est petite, on peut se borner au deuxième viriel:

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V}\right) \qquad (33.2)$$

(on a supprimé l'indice 2).

3. Prenons maintenant un thermomètre réel à hélium. Le volume V_0 d'hélium contenu dans le thermomètre doit rester invariable. Dans un thermomètre à hélium normal le volume V_0 doit être tel qu'à $t = 0$ °C la pression d'hélium soit égale à 1000 mm Hg. La température empirique est repérée par la pression de gaz régnant dans le thermomètre. Notons τ cette température empirique. Par définition de la température empirique

$$PV_0 = A\tau, \tag{33.3}$$

où A est une constante. D'autre part, on tire de (33.2)

$$PV_0 = RT\left(1+\frac{B}{V_0}\right).$$

En égalant ces deux expressions on obtient

$$T\left(1+\frac{B}{V_0}\right)=\frac{A}{R}\,\tau. \tag{33.4}$$

On remarquera que la mesure des constantes A et R ne nécessite pas la connaissance préalable de l'échelle thermodynamique de température. Il suffit de connaître les valeurs numériques de T et de τ au point fixe principal, c'est-à-dire au point triple de l'eau. Pour l'eau on a par définition $\tau_{tr} = T_{tr} = 273{,}16$ K. Ayant mesuré la pression P_{tr} du gaz à cette température, l'application de la formule (33.3) permet de calculer

$$A=\frac{P_{tr}V_0}{\tau_{tr}}.$$

On détermine la valeur de la constante R en mesurant à la température $\tau = \tau_{tr} = T_{tr}$ le produit PV pour le gaz évanescent ($V \to \infty$). D'après (33.2)

$$R=\frac{(PV)_\infty}{T_{tr}}.$$

Ainsi les coefficients A et R figurant dans (33.4) sont connus. Les valeurs de la fonction B (τ) se laissent déterminer expérimentalement pour toute valeur de la variable τ. Il suffit pour cela de mesurer à la température τ les pressions P_1 et P_2 du gaz correspondant à deux valeurs V_1 et V_2 de son volume. Appliquons la formule (33.2):

$$P_1V_1 = RT\left[1+\frac{B(\tau)}{V_1}\right],$$

$$P_2V_2 = RT\left[1+\frac{B(\tau)}{V_2}\right],$$

d'où

$$P_2V_2-P_1V_1 = RTB(\tau)\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right).$$

Comme la différence $\Delta T = T - \tau$ n'est qu'une petite correction, on peut remplacer T par τ dans le second membre de la dernière égalité à la précision du calcul près. On obtient alors

$$B(\tau)=\frac{P_2V_2-P_1V_1}{R\tau\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)}.$$

A la même précision du calcul on peut remplacer BT figurant dans le premier membre de la relation (33.4) par $B\tau$. On obtient alors

$$T=\left(\frac{A}{R}-\frac{B}{V_0}\right)\tau, \tag{33.5}$$

le terme de correction ΔT est égal à

$$\Delta T \equiv T-\tau=\left(\frac{A-R}{R}-\frac{B}{V_0}\right)\tau. \qquad (33.6)$$

On indique les valeurs de ΔT calculées par une formule du type (33.6) pour un thermomètre à hélium dans le tableau 2.

Tableau

T, K	ΔT	T, K	ΔT	T, K	ΔT
3	0,045	140	0,011	300	—0,001
10	44	150	10	320	—1
20	40	160	9	350	—1
30	37	170	7	370	0
40	34	180	6	400	1
50	31	190	5	420	3
60	28	200	4	450	5
70	25	210	4	470	8
80	22	220	3	500	0,011
90	20	230	2	520	14
100	18	240	2	550	17
110	16	250	1	570	20
120	15	260	0	620	25
130	13	270	0	670	31
		280	0		

§ 34. Exemples d'application du théorème de Carnot

La mise en œuvre du théorème de Carnot permet d'obtenir d'importantes relations entre les grandeurs physiques caractérisant les systèmes à l'état d'équilibre thermodynamique. Pour cela il faut faire parcourir au système un cycle de Carnot et lui appliquer le théorème de Carnot. C'est la *méthode des cycles*. Donnons-en quelques exemples.

Exemple 1. Soit un corps physiquement homogène dont l'état est défini par deux paramètres, T et V par exemple. Son énergie interne est une fonction univoque de ces paramètres $U = U(T, V)$. Si on connaît l'équation d'état thermique $f(P, V, T) = 0$, l'application du théorème de Carnot permet de trouver la solution générale de la variation de l'énergie interne U en fonction du volume. C'est ce problème que nous allons traiter.

L'état du corps peut être représenté sur le diagramme V, P par un point figuratif. Considérons sur ce diagramme une famille d'isothermes et une famille d'adiabatiques. Ces deux familles de courbes subdivisent le plan V, P en mailles ayant la forme de quadrilatères curvilignes (fig. 27, *a*). En traçant un grand nombre de courbes on peut rendre les dimensions des mailles suffisamment petites pour que leur forme se distingue infiniment peu de celle de parallélogrammes. Considérons un de ces parallélogrammes infinitésimaux

représenté à grande échelle sur la figure 27, *b*. Notons-le *1234*: c'est un cycle de Carnot. Notons T_1 et T_2 les températures absolues correspondant respectivement à l'isotherme *12* et à l'isotherme *34*. Comme ces températures sont infiniment voisines, nous omettrons les indices *1* et *2* dans toutes les relations où T_1 et T_2 sont en facteur devant des quantités infiniment petites. Nous ferons la même

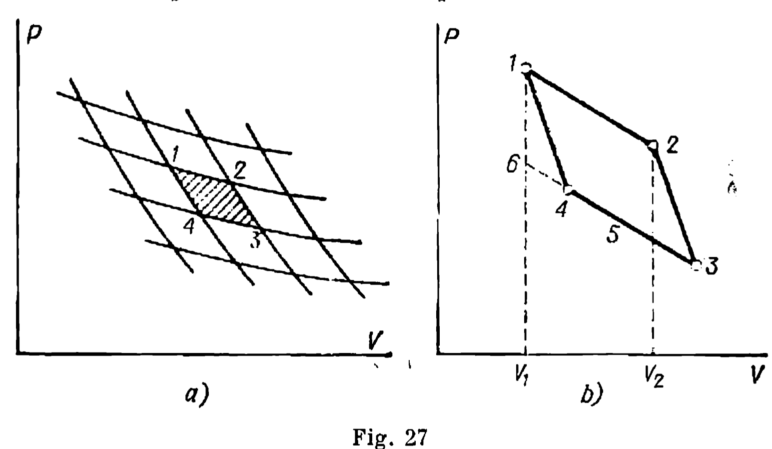


Fig. 27

chose avec toutes les autres grandeurs telles que P_1, P_2, V_1, V_2, etc. Le travail A fourni par le système après parcours du cycle *1234* est numériquement égal à l'aire du parallélogramme *1234*. Pour calculer ce travail traçons les droites verticales *16* et *25* parallèles à l'axe des pressions. L'aire qui nous intéresse est égale à l'aire du parallélogramme *1256*. La hauteur de ce parallélogramme est numériquement égale à l'accroissement de volume $V_2 - V_1$ accompagnant la transformation isotherme *12*. La base *61* représente l'accroissement de pression correspondant à une élévation de température $T_1 - T_2$ à volume constant. Cet accroissement est égal à $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (T_1 - T_2)$. Le travail fourni par le cycle, numériquement égal à l'aire du parallélogramme *1256*, est donc

$$A = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (T_1 - T_2)(V_2 - V_1).$$

Calculons la quantité de chaleur Q_1 fournie par la source chaude au système lors de la transformation isotherme *12*. Selon le premier principe $Q_1 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$. Comme sur l'isotherme *12* la température est constante, on a $U_2 - U_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T (V_2 - V_1)$ et par suite

$$Q_1 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right](V_2 - V_1).$$

D'après le théorème de Carnot

$$\frac{A}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1}. \tag{34.1}$$

En y portant les valeurs de A et de Q trouvées plus haut nous obtenons

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P. \tag{34.2}$$

C'est la solution du problème.

E x e m p l e 2. Nous allons établir pour l'enthalpie une formule analogue à (34.2). L'enthalpie I peut être considérée comme une fonction de la température T et de la pression P. Il convient d'abord d'exprimer la quantité de chaleur Q_1 et le travail A sous une forme différente. Nous avons évidemment

$$dI = d(U + PV) = (dU + PdV) + VdP.$$

On en tire par application du premier principe

$$dI = \delta Q + VdP$$

ou

$$\delta Q = dI - VdP. \tag{34.3}$$

La relation (34.3) exprime le premier principe sous une nouvelle forme. On en tire l'expression suivante pour la quantité de chaleur Q_1:

$$Q_1 = I_2 - I_1 - V(P_2 - P_1).$$

Comme le long de l'isotherme *12* la température est constante, on a $I_2 - I_1 = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T (P_2 - P_1)$. Par suite

$$Q_1=\left[\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T-V\right](P_2-P_1).$$

Transformons maintenant l'expression pour le travail A. A partir de l'identité (8.3)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

et de la relation

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(V_2-V_1)=P_2-P_1,$$

on obtient

$$A=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P(T_1-T_2)(P_2-P_1).$$

En portant les expressions de Q_1 et de A dans (34.1) on trouve la relation cherchée

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+V. \tag{34.4}$$

Appliquons la formule (34.2) à un gaz parfait. Dans ce cas $P = RT/V$ et par conséquent

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V} = P.$$

En portant ces valeurs dans (34.2) on obtient

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \qquad (34.5)$$

Il s'ensuit que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas du volume, n'étant fonction que de la température. C'est la loi de Joule que nous avons présentée jusqu'ici comme un résultat empirique. Nous voyons maintenant que cette loi découle de l'équation de Clapeyron et du second principe de la thermodynamique. En remarquant que $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ on trouve

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial U}{\partial V} = 0. \qquad (34.6)$$

La chaleur massique C_V d'un gaz parfait ne dépend pas de son volume, mais peut dépendre de sa température.

On établit des relations analogues à partir de (34.4):

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = 0, \qquad (34.7)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = 0. \qquad (34.8)$$

58

Ces relations montrent que *l'enthalpie et la chaleur massique C_P d'un gaz parfait ne dépendent que de sa température.*

E x e m p l e 3. L'équation (34.2) peut être généralisée au cas d'un système thermodynamique quelconque dont l'état est défini par la température T et plusieurs paramètres extérieurs $a_1, a_2, \ldots, a_n$. Le travail élémentaire est alors donné par l'expression

$$\delta A = A_1 da_1 + \ldots + A_n da_n,$$

où les quantités A_i $(a_1, a_2, \ldots, a_n, T)$ représentent des *forces généralisées.* Si $(n - 1)$ paramètres a_j sont maintenus constants, il ne subsiste qu'un seul paramètre libre a_i. On peut alors reprendre sans changements les raisonnements qui nous avaient conduits à la formule (34.2). Le paramètre a_i y joue le rôle du volume V et la force généralisée A_i celui de la pression P, et on obtient

$$\frac{\partial U}{\partial a_i} = T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_a - A_i. \qquad (34.9)$$

La formule (34.4) peut être généralisée de façon analogue. En posant

$$I = U + A_1 a_1 + A_2 a_2 + \ldots + A_n a_n \qquad (34.10)$$

on obtient

$$\frac{\partial I}{\partial A_i} = a_i - T\left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_A. \qquad (34.11)$$

Les formules (34.9) et (34.11) trouvent de nombreuses applications.

§ 35. La différence des chaleurs massiques C_P et C_V

1. Au § 18, en partant du premier principe, nous avons établi la formule

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad (35.1)$$

selon laquelle le calcul de $C_P - C_V$ implique la connaissance des équations d'état thermique et calorique. La mise en œuvre du second principe permet de *se passer de la connaissance de l'équation d'état calorique*, car on arrive alors à la formule (34.2). En éliminant la dérivée $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ dans la relation (35.1) à l'aide de (34.2) on obtient

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (35.2)$$

En utilisant l'identité (8.4) on peut ramener cette formule à la forme

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (35.3)$$

Connaissant l'équation d'état thermique, on peut calculer la différence $C_P - C_V$ à l'aide de l'une de ces deux dernières formules. Dans le cas particulier d'un gaz parfait, $PV = RT$ et les formules (35.2) et (35.3) ramènent à la relation de R. Mayer $C_P - C_V = R$.

Introduisons le coefficient de dilatation thermique

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

et le module de compression isotherme

$$K = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

La formule (35.3) prend alors la formule suivante:

$$C_P - C_V = T\alpha^2 K\frac{V_0^2}{V}. \qquad (35.4)$$

Comme $K > 0$, il s'ensuit que $C_P > C_V$ pour toutes les substances. Nous donnerons au § 51 une démonstration plus rigoureuse de cette inégalité.

2. Dans le cas de corps solides et liquides on peut négliger la différence entre les volumes V_0 et V. Si on veut calculer la différence des chaleurs spécifiques $c_P - c_v$, on devra remplacer le volume molaire V par le volume spécifique $v = 1/\rho$, où ρ est la densité de la substance étudiée. Pour les substances solides et liquides on écrira donc en approximation

$$c_P - c_v = \frac{K}{\rho}T\alpha^2. \qquad (35.5)$$

Pour l'eau à $t = 0$ °C ($T = 273{,}15$ K) $\alpha = -6{,}10\cdot 10^{-5}$ °C^{-1}, $K = 2\cdot 10^{9}$ N/m^2, $\rho = 10^3$ kg/m^3, et la formule (35.5) donne $c_P - c_v = 2$ J/(kg·°C) $= 5\cdot 10^{-4}$ kcal/(kg·°C). Une différence aussi infime des chaleurs spécifiques c_P et c_v tient à ce que pour l'eau le coefficient de dilatation thermique α est très petit. Cette faible valeur de α résulte de ce qu'à 4 °C où la densité de l'eau atteint son maximum, $\alpha = 0$.

3. Calculons maintenant la chaleur spécifique c_v du mercure à $t = 0$ °C. Nous utiliserons pour cela les données expérimentales suivantes:

$$T = 273 \text{ K}, \quad c_P = 140 \text{ J/(kg·K)}, \quad \rho = 13{,}6\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3,$$
$$K = 2{,}6\cdot 10^{10} \text{ N/m}^2, \quad \alpha = 1{,}81\cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

En substituant ces valeurs dans la formule (35.5) on trouve

$$c_P - c_v = 17 \text{ J/(kg·K)},$$
$$c_v = 123 \text{ J/(kg·K)} \approx 0{,}0292 \text{ kcal/(kg·K)},$$
$$\frac{c_P}{c_v} = 1{,}13.$$

Pour le mercure la différence entre c_P et c_v est notable. La raison en est qu'à $t = 0$ °C le coefficient de dilatation thermique est beaucoup plus grand que pour l'eau à la même température.

4. Pour mettre en évidence la cause de l'existence d'une différence entre les chaleurs spécifiques c_P et c_v des corps solides et liquides, utilisons la formule (35.1) pour présenter la différence $c_P - c_v$ sous la forme suivante:

$$c_P - c_v = v\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\cdot\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha}{\rho}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right].$$

On en tire

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P = \frac{\rho}{\alpha}(c_P - c_v). \tag{35.6}$$

En portant dans (35.6) les valeurs numériques convenables, nous obtenons pour l'eau

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \approx -0{,}33\cdot 10^8 \text{ N/m}^2 \approx -0{,}33\cdot 10^3 \text{ atm}$$

et pour le mercure

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \approx 1{,}28\cdot 10^9 \text{ N/m}^2 \approx 1{,}3\cdot 10^4 \text{ atm}.$$

Ces résultats montrent que dans les conditions ordinaires la quantité $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ est des milliers ou des dizaines de milliers de fois supérieure à la pression atmosphérique. Il s'ensuit que dans le cas de corps solides et liquides la différence $c_P - c_v$ résulte pour l'essentiel de la variation de leurs énergies internes aux dépens du travail fourni ou dé-

pensé pour les dilater ou les comprimer à pression constante. Le travail fourni contre la pression extérieure est ici pratiquement négligeable. La situation est toute autre pour les gaz, car la différence $c_P - c_v$ est essentiellement due au travail fourni contre la pression extérieure constante P.

Si le coefficient de dilatation thermique α est positif (cas du mercure par exemple), la dilatation thermique du corps implique la dépense d'un travail positif contre les forces moléculaires. Si ce coefficient est négatif (c'est le cas de l'eau), le corps se comprime lorsqu'on élève sa température, mais le travail contre les forces moléculaires est toujours positif. C'est pour cela que dans les deux cas la différence $c_P - c_v$ est positive.

§ 36. Procédé de principe de graduation d'un thermomètre dans l'échelle absolue

En théorie la machine de Carnot peut servir à graduer un thermomètre dans l'échelle thermodynamique de température. On peut utiliser pour cela n'importe quelle autre relation thermodynamique exacte qui ne fait intervenir, outre la température T, que des grandeurs expérimentalement mesurables. Telle est la relation (34.2) par exemple. Voyons comment l'utiliser pour la graduation d'un thermomètre. Notons τ une température empirique indiquée par un thermomètre pratique. Il est clair que $T = T(\tau)$ et le problème consiste à trouver la fonction $T(\tau)$. Puisque la constance de T implique celle de τ et inversement, on a $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau$. On peut donc écrire (34.2) comme suit:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = T\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \frac{d\tau}{dT} - P,$$

d'où

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P}\, d\tau,$$

ou après intégration

$$T = T_0 \exp \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P}\, d\tau. \tag{36.1}$$

On peut calculer la dérivée partielle $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V$ à partir de l'équation d'état $P = P(\tau, V)$. On détermine d'autre part la quantité $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P$ en mesurant la quantité de chaleur reçue par le corps lors de sa dilatation quasi statique à température constante ou celle perdue par le corps lors de sa compression quasi statique isothermique. En effet, si on divise par dV les deux membres de l'égalité $\delta Q = dU + P\,dV$ et si on pose que la température est constante, on obtient

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P.$$

Ainsi toutes les grandeurs placées sous le signe d'intégration dans (36.1) peuvent être mesurées à toutes les valeurs de la température empirique τ. On peut calculer alors la valeur numérique de l'intégrale, ce qui permet de trouver la température thermodynamique T en fonction de la température empirique τ.

§ 37. L'inégalité de Clausius (cas particulier)

1. On peut tirer des conclusions intéressantes des considérations que nous avons développées au § 30 pour démontrer le théorème de Carnot. Considérons un système thermodynamique quelconque (que nous noterons système I) pouvant échanger de la chaleur avec deux sources de chaleur R_1 et R_2. Soient T_1 et T_2 les températures de ces sources. Nous n'avons plus besoin de faire la distinction entre source chaude et source froide. Convenons de considérer comme positives les quantités de chaleur fournies par les sources au système I et comme négatives celles qui sont fournies par le système I aux sources. Grâce à cette convention des signes les résultats que nous obtiendrons seront symétriques par rapport aux deux sources.

Faisons parcourir au système I un cycle réversible ou non au cours duquel le système reçoit de la source R_1 une quantité de chaleur Q_1 et de la source R_2 une chaleur Q_2. Comme à la fin du cycle le système revient à son état initial, la quantité de chaleur totale $Q_1 + Q_2$ qu'il aura reçue sera égale au travail qu'aura fourni le système. Prenons maintenant une machine de Carnot et faisons-la fonctionner avec les mêmes sources de chaleur R_1 et R_2. Afin que l'introduction de la machine de Carnot n'affecte pas les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 que le système reçoit des sources R_1 et R_2 pendant le cycle, on peut introduire la machine de Carnot *après* que le système I aura parcouru son cycle. Si à partir de cet instant on calorifuge le système I, les sources R_1 et R_2 ne pourront échanger de la chaleur qu'avec la machine de Carnot. La présence de cette dernière n'affectera nullement l'évolution du cycle des transformations dans le système I puisque ce cycle est un événement ancien par rapport à l'instant de branchement de la machine de Carnot. Lorsque cette dernière exécute un cycle, elle reçoit une quantité de chaleur Q_1' de la source R_1 et une quantité de chaleur Q_2' de la source R_2. Il importe que la machine de Carnot soit réversible, c'est-à-dire qu'elle puisse fonctionner comme moteur et comme réfrigérateur. On supposera encore que l'isotherme *12* (cf. fig. 25) du cycle de Carnot peut être aussi courte que l'on veut, ce qui revient à supposer que le travail produit par cycle par la machine de Carnot peut être rendu aussi petit que l'on veut. En faisant parcourir à la machine de Carnot un grand nombre de cycles identiques ou différents, on pourra recueillir un travail aussi grand qu'on le voudra. Ainsi la machine de Carnot peut fournir du travail positif ou négatif en *quantité fixée d'avance*. On peut donc disposer à notre gré de Q_1' ou de

Q_2' et faire en sorte que l'une de ces quantités de chaleur ait une valeur donnée positive ou négative.

Selon le théorème de Carnot et la définition de la température absolue, on peut écrire

$$\frac{Q_1'}{T_1}+\frac{Q_2'}{T_2}=0. \tag{37.1}$$

Combinons la machine de Carnot et le système I pour en faire un seul système complexe. Les cycles effectués successivement par le système I et la machine de Carnot peuvent également être réunis en un seul cycle commun. Au cours de ce cycle commun le système complexe

reçoit de la source R_1 une chaleur $Q_1 + Q_1'$,
reçoit de la source R_2 une chaleur $Q_2 + Q_2'$,
fournit un travail $A = Q_1 + Q_1' + Q_2 + Q_2'$.

La marche des raisonnements ultérieurs dépend du postulat du second principe que l'on voudra utiliser. Si on utilise le postulat de Thomson-Planck, le raisonnement doit être le suivant. Choisissons Q_1' tel que $Q_1' = -Q_1$. D'après (37.1)

$$Q_2'=T_2\frac{Q_1}{T_1}.$$

Après parcours d'un cycle, l'état de la source R_1 n'aura donc pas changé. La source R_2 fournit, elle, une quantité de chaleur

$$Q_2+Q_2'=Q_2+T_2\frac{Q_1}{T_1}=T_2\left(\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\right).$$

C'est avec cette chaleur que sera produit le travail équivalent $A = Q_2 + Q_2'$. Si ce travail était positif, on se serait trouvé en présence d'une transformation de Thomson-Planck qui est irréalisable. On doit donc avoir $A \leqslant 0$. Comme la température absolue T_2 est essentiellement positive, on aboutit à l'inégalité

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0. \tag{37.2}$$

Cette inégalité est un cas particulier de l'*inégalité générale de Clausius* qui fait l'objet du paragraphe suivant.

2. On peut aussi bien déduire la relation (37.2) du postulat de Clausius. Pour cela nous choisirons Q_1' tel que $A = Q_1 + Q_1' + Q_2 + Q_2' = 0$, soit $(Q_1 + Q_1') = -(Q_2 + Q_2')$. L'unique résultat du parcours d'un cycle sera alors le transfert de la chaleur $(Q_1 + Q_1')$ de la source R_1 à la source R_2. On trouve Q_1' à partir de la condition $A = 0$ à l'aide de (37.1). On obtient alors

$$Q_1+Q_1'+Q_2-\frac{T_2}{T_1}Q_1'=0.$$

En résolvant par rapport à Q'_1, on trouve ensuite

$$Q_1+Q'_1=\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\left(\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\right).$$

Si $T_1 > T_2$, on doit avoir, en vertu du postulat de Clausius, $Q_1 + Q'_1 \geqslant 0$. Si $T_1 < T_2$, on doit avoir $Q_1 + Q'_1 \leqslant 0$. Comme les températures absolues sont essentiellement positives, on aboutit dans les deux cas à l'inégalité

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0.$$

3. Mettons l'inégalité de Clausius (37.2) sous une forme qui laisse mieux apparaître son application aux problèmes techniques. Reprenons les notations que nous avions utilisées au § 30. Soient T_1 la température de la source chaude et T_2 la température de la source froide. Comme au § 30, la chaleur Q_2 sera considérée comme positive si elle est reçue par la source froide. Avec cette convention des signes

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0.$$

On en tire aisément

$$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}\leqslant\frac{T_1-T_2}{T_1}. \qquad (37.3)$$

Le premier membre représente le rendement de la machine thermique que nous avions noté η. Nous avons démontré ainsi le *second* théorème de Carnot qui s'énonce: *Le rendement d'une machine thermique quelconque ne peut être supérieur au rendement d'une machine idéale parcourant le cycle de Carnot avec les mêmes températures des sources chaude et froide.*

Ce théorème permet donc d'évaluer la *limite supérieure* du rendement d'une machine thermique. Soit une machine à vapeur où la température de la vapeur produite dans la chaudière est $t_1 = 150$ °C, la température dans le condenseur étant $t_2 = 20$ °C. Dans l'échelle absolue ces températures sont respectivement $T_1 = 423$ K, $T_2 = 293$ K. Le rendement de cette machine ne peut être supérieur à

$$\frac{T_1-T_2}{T_1}=\frac{130}{423}\approx 30\%.$$

En réalité le rendement des machines à vapeur est beaucoup plus petit.

Le second théorème de Carnot montre clairement que l'énergie doit être définie non seulement quantitativement, mais encore *qualitativement*. On entend par qualité de l'énergie son aptitude à être transformée en d'autres formes de l'énergie dans des conditions extérieures données. Il est évident que si on n'impose aucune limitation aux procédés de transformation de l'énergie, l'énergie interne (thermique) peut être entièrement utilisée pour produire du travail. En ce sens la chaleur est équivalente au travail. Si on impose des

limitations aux conditions extérieures dans lesquelles se trouve un corps donné, la transformation totale de la chaleur en travail peut devenir impossible. Par exemple, on ne peut transformer la totalité de la chaleur en travail à l'aide d'une machine thermique à fonctionnement périodique. On ne pourrait le faire que si la température du condenseur était égale au zéro absolu. Comme un tel condenseur n'existe pas, une machine thermique à fonctionnement périodique ne peut transformer en travail qu'une partie seulement de l'énergie thermique (interne) d'un corps donné. Plus la température du corps est élevée, plus la *qualité* de l'énergie thermique qu'il contient est haute. Tout processus naturel irréversible évoluant librement conduit à une *dégradation de l'énergie* dans le sens que nous avons adopté pour ce terme. La transformation inverse conduisant à une élévation de la qualité de l'énergie n'est réalisable que si elle s'accompagne d'une autre transformation donnant lieu à une dégradation de l'énergie. Clausius désigne cette seconde transformation sous le nom de *transformation de compensation.* On peut, par exemple, enlever de la chaleur à un réfrigérateur et la transmettre à une source chaude à condition qu'il y ait une transformation de compensation telle que la dépense d'un travail.

PROBLÈMES

1. Etant donné un système constitué par deux corps portés à des températures absolues T_{10} et T_{20} différentes ($T_{10} > T_{20}$), quel sera le travail maximal que l'on pourra obtenir en utilisant ces corps comme sources chaude et froide dans une machine thermique ? On admettra que les capacités calorifiques C_1 et C_2 des corps ne dépendent pas de la température. Calculer la température finale T que prendraient les corps une fois qu'ils seraient en équilibre thermique.

S o l u t i o n. Le travail fourni sera maximal lorsque la machine thermique exécutera une succession de cycles de Carnot infiniment petits. Posons qu'après un cycle le premier corps aura fourni une quantité de chaleur $\delta Q_1 = -C_1\,dT_1$ et le second corps aura fourni la quantité de chaleur $\delta Q_2 = -C_2\,dT_2$ (T_1 et T_2 désignent les températures variables de ces corps). Le travail produit est $\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2$ avec

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \qquad (37.4)$$

ou

$$C_1 \frac{dT_1}{T_1} + C_2 \frac{dT_2}{T_2} = 0.$$

En intégrant cette relation on obtient, compte tenu des conditions initiales,

$$T_1^{C_1} T_2^{C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}. \qquad (37.5)$$

La température finale T résulte de la condition $T_1 = T_2 = T$, ce qui conduit à

$$T^{C_1+C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}. \qquad (37.6)$$

Le travail maximal que pourrait fournir le système est

$$A=\int \delta A=-C_1\int_{T_1}^{T} dT - C_2\int_{T_2}^{T} dT=(C_1T_1+C_2T_2)-(C_1+C_2)\,T. \quad (37.7)$$

Ce travail est égal à la diminution d'énergie interne du système.

2. Etudier le cas limite du problème précédent où la capacité calorifique C_2 de la source froide serait infiniment grande. (Cas d'un corps chaud immergé dans un milieu infini dont la température T_{20} est maintenue constante.)

Solution. La température T est déduite de (37.6) par passage à la limite $C_2 \to \infty$, ce qui donne $T = T_{20}$. Ce résultat est évident. Il est moins facile de passer à la limite dans (37.7) car on aboutit à l'indétermination de la forme $\infty - \infty$. Il est plus commode de passer à la limite dans l'expression du travail élémentaire $\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2$. A l'aide de la formule (37.4) on exprime δQ_2 en termes de δQ_1 et en remarquant que $T_2 = T_{20} = \text{const}$, on trouve

$$\begin{gathered}\delta A=\delta Q_1-\frac{T_{20}}{T_1}\,\delta Q_1=-C_1\,dT_1+C_1T_{20}\,\frac{dT_1}{T_1}\,,\\ A=C_1\left(T_{10}-T_{20}-T_{20}\ln\frac{T_{10}}{T_{20}}\right).\end{gathered} \quad (37.8)$$

Le travail A est plus petit que la diminution d'énergie interne du corps chaud $C_1\,(T_{10}-T_{20})$. Une partie de l'énergie interne est dissipée sous forme de chaleur dans le milieu ambiant (cf. § 48).

§ 38. Forme générale de l'inégalité de Clausius

1. Généralisons l'inégalité de Clausius (37.2) à un nombre quelconque de sources de chaleur $R_1, R_2, \ldots, R_n$. Les sources de chaleur doivent être suffisamment grandes (à la limite infiniment grandes) pour que lors de l'échange de chaleur leurs températures $T_1, T_2, \ldots$ $\ldots, T_n$ restent pratiquement constantes. Soit un système thermodynamique quelconque (que nous désignerons toujours par système I) qui au cours d'un cycle arbitraire réversible ou non emprunte aux sources les quantités de chaleur $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ et fournit un travail équivalent $Q_1 + Q_2 + \ldots + Q_n$ (fig. 28).

Une fois que le cycle est terminé calorifugeons le système I. Prenons une source de chaleur auxiliaire R_0 suffisamment grande pour qu'après échange de chaleur sa température T_0 reste pratiquement constante. Disposons entre les sources $R_1, R_2, \ldots, R_n$ et la source auxiliaire R_0 n machines de Carnot idéales. Ainsi la i-ème machine exécutera un cycle de Carnot entre les sources R_0 et R_i ($i = 1, 2, \ldots, n$). Il importe peu que les n cycles de Carnot soient parcourus simultanément, successivement ou d'une manière quelconque. Posons qu'après avoir effectué son cycle la i-ème machine a reçu de la source R_0 la chaleur Q_0 et de la source R_i la chaleur Q_i'. D'après le théorème de Carnot et la définition de la température absolue

$$\frac{Q_{0i}}{T_0}+\frac{Q_i'}{T_i}=0. \quad (38.1)$$

En sommant sur i on trouve la quantité de chaleur totale Q_0 fournie par la source auxiliaire :

$$Q_0 = \sum Q_{0i} = -T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i'}{T_i}.$$

On peut associer les n cycles de Carnot avec le cycle que le système I avait parcouru auparavant pour constituer un cycle unique complexe.

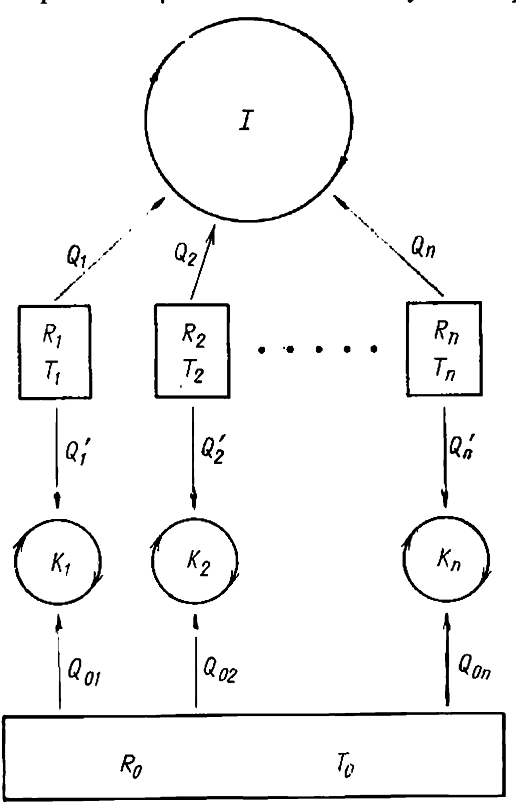


Fig. 28

Ce cycle unique a pour bilan :

la source R_0 a perdu la chaleur Q_0 ;
la source R_1 a perdu la chaleur $Q_1 + Q_1'$;
. . . . (38.2)
la source R_n a perdu la chaleur $Q_n + Q_n'$;

le travail total produit est $A = Q_0 + (Q_1 + Q_1') + \ldots + (Q_n + Q_n'.)$

Nous raisonnerons maintenant en nous appuyant sur le postulat de Thomson-Planck. Donnons aux quantités Q_1', Q_2', . . . des valeurs telles que $(Q_1' + Q_1) = \ldots = (Q_n' + Q_n) = 0$, ce qui est toujours possible si les sources R_1, R_2, . . ., R_n sont supposées assez grandes. Lorsque les transformations seront terminées, ces sources retrouveront leurs états initiaux. La source auxiliaire R_0 aura fourni une quantité de chaleur

$$Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}. \tag{38.3}$$

On a réalisé ainsi un cycle avec le système I et les n machines de Carnot dont le bilan est

la source R_0 a fourni la chaleur Q_0,
il a été fourni un travail équivalent $A = Q_0$.

Aucun autre changement ne s'est produit. Le travail fourni $A = Q_0$ ne peut être positif, car s'il en était ainsi le postulat de Thomson-Planck aurait été en défaut. On doit donc avoir $Q_0 \leqslant 0$ et en tenant compte de (38.3) et du fait que la température absolue T_0 ne peut être que positive, ce résultat s'écrit

$$\bigcirc \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leqslant 0. \tag{38.4}$$

C'est le résultat que nous cherchions à démontrer. Le cercle placé devant le signe somme indique que la relation (38.4) concerne un cycle, plus précisément le cycle parcouru par le système I. Les dispositifs auxiliaires — la source R_0 et les machines de Carnot — n'ont été introduits qu'aux fins de démonstration et leur présence n'affecte en rien la validité de (38.4). Le preuve en est que les dispositifs auxiliaires n'ont été introduits qu'après que le système I eût effectué son cycle caractérisé par les quantités Q_i et T_i.

2. Nous avons supposé ci-dessus que chacune des sources de chaleur R_i ne pouvait échanger de la chaleur qu'avec le système I. On n'a tenu aucun compte des échanges de chaleur entre les diverses sources ni entre celles-ci et les corps étrangers au système. D'ailleurs ces échanges de chaleur éventuels importent peu car l'inégalité (38.4) aurait été vérifiée s'ils avaient eu lieu. En effet on peut toujours disposer des parois adiabatiques qui supprimeront les échanges de chaleur sans modifier l'état physique des sources de chaleur et sans affecter leurs échanges de chaleur avec le système étudié.

3. Nous avons supposé encore que les sources de chaleur R_1, R_2, . . ., R_n étaient grandes. Cette hypothèse est nécessaire pour pouvoir considérer les températures T_i invariables, quelles que soient

les quantités de chaleur reçues ou fournies par les sources. Le cas le plus général où les sources seraient finies et leurs températures seraient variables dans le temps se ramène au cas particulier que nous venons de considérer. Supposons en effet que la température T_i de la source R_i varie dans le temps. Le processus d'échange de chaleur au cours duquel la source R_i fournit au système I la chaleur Q_i eut être subdivisé en un nombre infiniment grand N de processus d'échanges infinitésimaux au cours desquels la source R_i fournit des quantités de chaleur infinitésimales $\delta Q_{i1}, \ldots, \delta Q_{iN}$. Dans chacun de ces processus la température de la source de chaleur R_i peut être considérée constante. Or cela signifie que vis-à-vis de ces échanges infinitésimaux la source R_i se comporte comme si elle était infiniment grande. Une source R_i de température variable est pour ainsi dire équivalente à N sources montées en série et ayant chacune des températures constantes mais différentes les unes des autres; au cours d'un petit intervalle de temps la première de ces sources fournit au système I la chaleur δQ_{i1}, le reste du temps cette source est thermiquement isolée; pendant l'intervalle de temps suivant c'est la deuxième source qui fournit au système I la quantité de chaleur δQ_{i2} et reste thermiquement isolée le reste du temps, et ainsi de suite. Par suite l'inégalité (38.4) doit s'écrire sous la forme

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0. \qquad (38.5)$$

Cette relation fondamentale s'appelle *inégalité de Clausius.*

4. La formulation (38.5) de l'inégalité de Clausius n'a que faire des sources de chaleur auxiliaires $R_1, R_2, \ldots, R_n$ avec lesquelles le système I échange de la chaleur. Il vaut mieux concevoir un échange de chaleur entre le système I et le *milieu ambiant*. La quantité T désignera alors la *température de ce milieu* et pourra varier dans le temps et dans l'espace. On imaginera que le milieu ambiant est subdivisé en petits domaines et que chacun de ces domaines est caractérisé par une température donnée qui, dans le cas général, est variable. Le symbole δQ représentera alors une quantité de chaleur infiniment petite fournie à la température T au système I par un ou plusieurs domaines. Le cercle embrassant le symbole de l'intégrale sert à rappeler que l'inégalité (38.5) concerne un cycle parcouru par le système I.

5. Expliquons pour quelle raison nous avons introduit dans la démonstration la source de chaleur auxiliaire R_0. Nous l'avons fait uniquement pour disposer d'une source illimitée d'énergie interne, susceptible de fournir ou d'absorber des quantités illimitées de chaleur. Si l'une des sources $R_1, R_2, \ldots$ $\ldots, R_n$ possédait une réserve inépuisable d'énergie interne, on n'aurait pas eu besoin d'introduire la source auxiliaire R_0 puisque ses fonctions seraient assumées par la source illimitée R_1 par exemple. Comme en général il n'en est pas ainsi,

nous avons été obligés d'introduire la source R_0. La seule chose qui importe pour la démonstration est que la source R_0 soit infiniment grande. Sa présence ne peut influer sur le résultat final puisqu'elle n'y figure pas.

6. Utilisons l'inégalité (38.5) pour préciser la question de la limite supérieure du rendement des machines thermiques, question qui a été abordée à la fin du paragraphe précédent. Il est commode de revenir à l'ancienne convention sur les signes des grandeurs mises en jeu. Convenons de noter δQ_1 la quantité de chaleur élémentaire reçue par la machine thermique et de noter δQ_2 la quantité de chaleur élémentaire fournie par la machine thermique. Ainsi, par définition, les quantités δQ_1 et δQ_2 sont essentiellement positives. Avec ces notations l'inégalité de Clausius s'écrit

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

Ici T_1 est la température de la partie du milieu ambiant qui fournit de la chaleur δQ_1 à notre machine thermique, cette partie du milieu ambiant jouant le rôle de source chaude ou de chaudière. T_2 est la température de la source froide (du condenseur) qui est la partie du milieu ambiant qui reçoit de la machine la quantité de chaleur δQ_2. A la différence du cas que nous avons considéré auparavant, on supposera ici que les températures des sources chaude et froide ne sont pas constantes mais varient lors des transformations. Notons $T_{1\,\max}$ et $T_{2\,\min}$ la température maximale de la source chaude et la température minimale de la source froide. L'inégalité ci-dessus ne sera que renforcée si on y remplace T_1 et T_2 par $T_{1\,\max}$ et $T_{2\,\min}$. Il s'ensuit que

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_{1\,\max}} - \int \frac{\delta Q_2}{T_{2\,\min}} \leqslant 0,$$

d'où

$$\frac{Q_1}{T_{1\,\max}} - \frac{Q_2}{T_{2\,\min}} \leqslant 0,$$

Q_1 étant la quantité de chaleur totale fournie durant le cycle par la source chaude à la machine et Q_2 étant la quantité de chaleur totale reçue par la source froide. En mettant la dernière inégalité sous la forme

$$-\frac{Q_2}{Q_1} \leqslant -\frac{T_{2\,\min}}{T_{1\,\max}},$$

et en ajoutant l'unité aux deux membres, on obtient

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqslant \frac{T_{1\,\max} - T_{2\,\min}}{T_{1\,\max}}. \qquad (38.6)$$

Cette inégalité définit la limite supérieure du rendement η des machines thermiques.

PROBLÈME

Démontrer l'inégalité de Clausius à l'aide du postulat de Clausius.

Démonstration. On reprendra les raisonnements donnés plus haut jusqu'aux relations (38.2); puis on y apporte les modifications suivantes. Imposons les conditions supplémentaires: $Q_2 + Q'_2 = \ldots = Q_n + Q'_n = 0$ et $A = Q_0 + (Q_1 + Q'_1) + \ldots + (Q_n + Q'_n) = 0$, soit $Q_0 = -(Q_1 + Q'_1)$. Cela correspond à un cycle dont le bilan est:

la source R_0 a fourni la chaleur Q_0;
la source R_1 a reçu la chaleur $-(Q_1 + Q'_1) = Q_0$.

Aucun autre changement ne s'est produit. Calculons d'abord la chaleur fournie Q_0. Pour $i = 1$, on tire de (38.1)

$$\frac{Q_{01}}{T_0} = \frac{Q_0 + Q_1}{T_1},$$

et pour $i = 2, 3, \ldots, n$

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}.$$

En additionnant ces égalités on trouve

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_0}{T_1} + \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}.$$

D'où

$$Q_0 = \frac{T_0 T_1}{T_1 - T_0} \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}.$$

Si $T_0 > T_1$ on doit avoir $Q_0 \geqslant 0$. Si $T_0 < T_1$, on doit avoir $Q_0 \leqslant 0$. S'il n'en était pas ainsi, le postulat de Clausius aurait été en défaut. Dans les deux cas on aboutit à l'inégalité (38.4).

§ 39. Principe du chauffage dynamique

1. Appliquons l'inégalité de Clausius au problème du chauffage des locaux. La chaleur produite par combustion des combustibles dans les procédés de chauffage usuels se dégage directement dans le local chauffé. Une part importante de la chaleur produite et emportée par les gaz de combustion est dépensée en pure perte car elle ne sert qu'à réchauffer l'atmosphère. Il existe encore d'autres pertes de chaleur. Nous n'en tiendrons pas compte et considérerons un système de chauffage idéal où toute la chaleur dégagée dans le foyer est utilisée pour chauffer le local. W. Thomson suggéra un autre schéma de chauffage qu'il appela système de *chauffage dynamique* et qui en théorie est plus efficace que les systèmes usuels. Bien que ce système n'ait pas été mis en pratique pour des raisons techniques, l'étude du principe du chauffage dynamique constitue une curieuse illustration de l'utilisation des lois de la thermodynamique. Il n'est d'ailleurs pas exclu que le développement du chauffage centralisé conduise à la mise en pratique du principe du chauffage dynamique.

2. Le principe du chauffage dynamique est le suivant. Une partie seulement de la chaleur dégagée dans le foyer est dirigée dans le local chauffé. La partie restante de la chaleur est transformée en travail dans un moteur thermique dont la chaudière est constituée par le foyer et dont le condenseur est le local chauffé. Ce travail fourni par le moteur thermique sert à actionner une machine frigorifique fonctionnant entre le milieu extérieur et le local à chauffer. La machine frigorifique prend de la chaleur au milieu ambiant et la dissipe dans le local.

Ainsi le local reçoit de la chaleur aussi bien du foyer que du milieu ambiant de basse température. La quantité de chaleur totale fournie au local peut être supérieure à la chaleur dégagée par les procédés de chauffage usuels, d'où l'intérêt du chauffage dynamique.

Notons T_1, T_2, T_3 les températures respectives du foyer, du local à chauffer et du milieu ambiant. Soit Q_1 la quantité de chaleur que le foyer a fourni au moteur, et soit Q_2 la partie de cette chaleur qui sert au chauffage du local. Le moteur fournit un travail $A = Q_1 - Q_2$. La machine frigorifique prend au milieu ambiant une quantité de chaleur Q_3 et fournit au local une quantité de chaleur Q_2' en dépensant pour ce faire un travail $A' = Q_2' - Q_3$. Si le moteur et la machine frigorifique étaient idéaux, tout le travail fourni par le moteur serait utilisé pour actionner la machine frigorifique, donc $A = A'$ et $Q_1 - Q_2 = Q_2' - Q_3$. Dans les machines réelles on doit tenir compte des pertes par frottement et autres. Par suite $A > A'$ et $Q_1 - Q_2 > Q_2' - Q_3$. Ainsi dans tous les cas $Q_1 - Q_2 \geqslant Q_2' - Q_3$ ou $Q_3 \geqslant Q_2 + Q_2' - Q_1$.

L'ensemble moteur — machine frigorifique peut être considéré comme un seul système thermodynamique effectuant des cycles. Au cours d'un cycle ce système reçoit :

la chaleur Q_1 fournie par le foyer de température T_1;
la chaleur $-(Q_2 + Q_2')$ fournie par le local de température T_2;
la chaleur Q_3 fournie par le milieu ambiant de température T_3.

Conformément à l'inégalité de Clausius

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2 + Q_2'}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leqslant 0.$$

Eliminant Q_3 à l'aide de l'inégalité

$$Q_3 \geqslant Q_2 + Q_2' - Q_1,$$

nous obtenons

$$(Q_2 + Q_2')\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}\right) - Q_1\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right) \leqslant 0.$$

En remarquant que $T_1 > T_2 > T_3$, on en tire

$$Q_2 + Q_2' \leqslant \frac{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}} Q_1. \tag{39.1}$$

La quantité $q = Q_2 + Q_2'$ est la quantité de chaleur servant à chauffer le local. Dans le cas idéal où toutes les transformations seraient quasi statiques

$$q = \frac{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}} Q_1. \tag{39.2}$$

Comme $T_1 > T_2$, $\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}$ et la formule (39.2) montre que $q > Q_1$. La figure 29 illustre la variation de la quantité q/Q_1 en fonction de la température du local T_2, les températures T_1 de la « chaudière » et T_3 du « condenseur » étant fixées. Si les transformations ne sont pas quasi statiques, le local recevra une quantité de chaleur plus petite ; mais même alors on peut élaborer des con-

ditions où q sera plus grand que Q_1, puisque nous n'avons imposé au rendement des machines thermiques aucune limitation autre que celle imposée par le second théorème de Carnot.

3. Le chauffage dynamique est un exemple de transformation ayant pour résultat de transférer à une source chaude (local à chauffer) la chaleur prise à une source froide (milieu ambiant). Ce type de transformation s'accorde avec le postulat de Clausius puisqu'elle s'accompagne d'une compensation. La compensation est dans ce cas le transfert simultané de la chaleur fournie par la source chaude (foyer) à la source froide (local à chauffer).

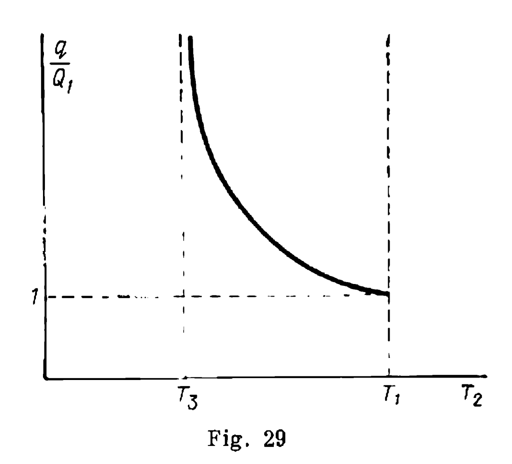


Fig. 29

A première vue il peut sembler paradoxal que dans le procédé dynamique le local puisse recevoir une quantité de chaleur plus grande que celle produite dans le foyer. Ce « paradoxe » a pour origine les conceptions de la théorie du phlogistique que nous mettons en œuvre tout intuitivement. En fait il n'existe aucune loi générale de conservation de la quantité de chaleur et le soi-disant « paradoxe » n'est fondé sur rien. Il est cependant instructif d'analyser le principe du chauffage dynamique du point de vue de la *dégradation de l'énergie thermique* dans les transformations naturelles irréversibles dont il a été question au § 37. Dans les procédés de chauffage ordinaires, une quantité de chaleur Q_1 produite dans le foyer à la température T_1 passe intégralement dans le local, mais à une température plus basse T_2. C'est là une *dégradation qualitative de la chaleur.* Cette dégradation qualitative ne se produit pas dans le cas d'un chauffage dynamique idéal où toutes les transformations sont quasi statiques. Dans toutes ces transformations *l'énergie se conserve tant en quantité qu'en qualité.* La chaleur Q_1 à la température T_1 est quantitativement et qualitativement équivalente à la somme d'une moindre quantité de chaleur Q_2 à la température T_2 et du travail emmagasiné A. De même la quantité de chaleur Q_3 prise au condenseur à la température T_3 est entièrement équivalente à la somme d'une moindre quantité de chaleur Q_2' à la température T_2 du local et du travail emmagasiné A. Selon le premier principe l'égalité $Q_3 - Q_2' = A$ doit être vérifiée, mais ce principe n'impose aucune limitation à la valeur de Q_2'. Le second principe impose une limitation à la valeur de Q_2' qui dans le cas de transformations quasi statiques s'exprime par

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_2'}{T_2}$$

et par suite

$$Q_2' = \frac{A}{\frac{T_3}{T_2} - 1}.$$

Lorsque $T_2 \to T_3$, $Q_2' \to \infty$.

§ 40. L'égalité de Clausius et l'entropie

1. Supposons que le système parcourt un cycle de façon *quasi statique*. L'inégalité de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0 \tag{40.1}$$

s'applique à ce cycle de transformations, mais T peut être posé égal à la température du *système lui-même* et non plus à celle du milieu ambiant, puisque leurs températures sont maintenant égales.

Toute transformation quasi statique est réversible dans le sens limité du terme. Elle peut évoluer en sens inverse et l'inégalité de Clausius est encore vérifiée: $\oint \frac{\delta' Q}{T} \leqslant 0$, où $\delta' Q$ désigne les quantités de chaleur élémentaires que le système reçoit lors de la transformation inverse. Comme le système passe par les mêmes états d'équilibre que dans la transformation directe, on a $\delta' Q = -\delta Q$, et par suite $\oint \frac{\delta Q}{T} \geqslant 0$. Cette relation ne s'identifie avec (40.1) que si on ne considère que le signe d'égalité entre les deux membres. Ainsi *dans le cas de transformations quasi statiques l'inégalité de Clausius se réduit à l'égalité*

$$\oint_{\text{qu.st}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{40.2}$$

Cette égalité sert de fondement pour l'introduction en thermodynamique de la notion d'*entropie*.

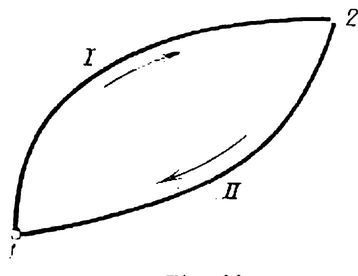


Fig. 30

2. Supposons que le système puisse passer de l'état initial *1* à l'état final *2* suivant plusieurs voies différentes, chacune d'elles étant une transformation quasi statique (fig. 30). Considérons les transformations I et II. On peut les combiner pour constituer un cycle quasi statique *1*I*2*II*1*. Appliquons à ce cycle l'égalité de Clausius

$$\int_{1I2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2II1} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

soit

$$\int_{1I2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{1II2} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

soit enfin

$$\int_{1I2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1II2} \frac{\delta Q}{T}. \tag{40.3}$$

Le quotient de la quantité de chaleur reçue par le système par la température absolue T à laquelle a été reçue cette chaleur est quelquefois appelé *quantité de chaleur réduite.* La quantité $\delta Q/T$ est la quantité de chaleur réduite élémentaire que le système reçoit dans une transformation infinitésimale, tandis que l'intégrale $\int \frac{\delta Q}{T}$ est la quantité de chaleur réduite reçue par le système lors d'une transformation finie. En utilisant cette terminologie on peut formuler l'égalité de Clausius (40.3) de la manière suivante : *La quantité de chaleur réduite que reçoit un système effectuant un cycle de transformations* quasi statiques *est égale à zéro.* On peut donner une autre formulation équivalente à la précédente : *La quantité de chaleur réduite reçue de manière quasi statique par un système ne dépend pas du chemin suivi, n'étant définie que par les états initial et final du système.* Ce résultat important permet d'introduire une nouvelle fonction d'état dite entropie.

L'entropie d'un système est une fonction de son état, définie à une constante arbitraire près. La différence d'entropie entre deux états d'équilibre 2 et 1 d'un système est par définition égale à la quantité de chaleur réduite qu'il faut fournir au système pour le faire passer de l'état 1 dans l'état 2 suivant une voie quasi statique arbitraire. En notant S_1 et S_2 l'entropie dans les états *1* et *2*, par définition,

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \to 2} \frac{\delta Q}{T}. \tag{40.4}$$

La valeur d'une constante arbitraire ne joue aucun rôle. La situation est la même que dans le cas de la définition de l'énergie. On attache une signification physique concrète non pas à l'entropie elle-même, mais à la *différence d'entropie.* L'entropie d'un système pris dans un état défini peut être conventionnellement posée égale à zéro. On définit aussi la valeur de la constante arbitraire dans l'expression de l'entropie.

3. Ainsi, par définition,

$$S = \int_{\text{qu.st}} \frac{\delta Q}{T}, \tag{40.5}$$

où l'intégrale est prise pour une transformation quasi statique quelconque assurant le passage du système dans un état donné à partir d'un autre état conventionnellement pris pour état initial. La différentielle de la fonction S est

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{qu.st}}. \tag{40.6}$$

Nous avons déjà maintes fois fait remarquer que la quantité δQ ne représente pas la différentielle d'une fonction quelconque. Néanmoins la formule (40.6) montre que *si δQ désigne la quantité de chaleur élémentaire reçue par le système de manière quasi statique, son quotient*

par T représente la différentielle totale de la fonction d'état qu'est l'entropie.

4. Calculons à titre d'exemple l'entropie S d'une mole de gaz parfait. Pour toute transformation quasi statique infinitésimale d'un gaz parfait, on peut écrire

$$\delta Q = C_V\, dT + P\, dV = C_V\,(T)\, dT + RT\,\frac{dV}{V},$$

d'où

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V\,(T)\,\frac{dT}{T} + R\,\frac{dV}{V},$$

$$S = \int C_V\,(T)\,\frac{dT}{T} + R\ln V.$$

Si la chaleur massique C_V ne dépend pas de la température, l'intégrale est facile à prendre et on obtient

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{const.} \qquad (40.7)$$

Si le gaz renferme ν moles

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + \text{const.}$$

On doit cependant remarquer que cette formule a été obtenue en admettant que le nombre de molécules dans le gaz était constant. *La constante additive figurant dans l'expression de l'entropie peut donc dépendre du nombre de particules contenues dans le gaz.* Il importe de déterminer cette constante de manière que l'entropie S soit proportionnelle au nombre de particules ou au nombre ν de moles de gaz. On y arrive en écrivant

$$S = \nu\left(C_V \ln T + R\ln\frac{V}{\nu} + \text{const}\right), \qquad (40.8)$$

ou bien

$$S = \frac{N}{N_{\text{Av}}}\left(C_V \ln T + R\ln\frac{V}{N} + \text{const}\right). \qquad (40.9)$$

Dans ces deux formules la constante additive figurant dans la parenthèse ne dépend plus du nombre de particules de gaz. Ces formules s'appliquent aux gaz parfaits contenant un nombre constant ou un nombre variable de particules.

5. Dans le cas où la transformation quasi statique est adiabatique on a $\delta Q = 0$ et donc $dS = 0$, $S = \text{const}$. Toute transformation adiabatique quasi statique évolue sans variation d'entropie. Ce sont des transformations à entropie constante ou *isentropiques.*

PROBLÈMES

1. Démontrer que pour n'importe quelle substance la courbe polytropique ne peut couper l'isotherme qu'en un seul point.

Démonstration. Raisonnons par l'absurde et supposons qu'il existe deux points voisins A et B dans lesquels la courbe polytropique coupe

l'isotherme (fig. 31). Appliquons au cycle $ACBDA$ l'égalité de Clausius. Le long de la courbe polytropique ADB la capacité calorifique C est constante; par suite

$$\int_{ADB} \frac{\delta Q}{T} = C \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = 0.$$

(L'intégrale s'annule puisque $T_A = T_B$, les points A et B appartenant à l'isotherme.) Le long de l'isotherme ACB on a

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}.$$

Ainsi l'égalité de Clausius se réduit à $Q = 0$, Q étant la chaleur reçue par le système. Or, lorsqu'on parcourt un cycle, $Q = A$. Il en résulte que l'aire du cycle $ACBDA$ est égale à zéro; ce résultat n'est possible que si et seulement si les deux courbes se coupent entre les points A et B. Ceci est en contradiction avec notre hypothèse que A et B sont les points voisins d'intersection de la courbe polytropique avec l'isotherme.

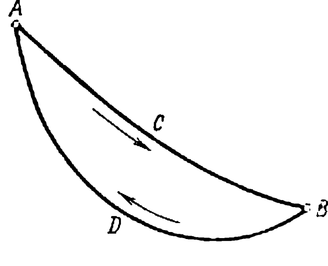


Fig. 31

2. Montrer que pour toute substance la courbe adiabatique ne peut couper l'isotherme qu'en un seul point.

3. Soit un cycle constitué par deux transformations à volume constant (isochores) et deux transformations à pression constante (isobares) (fig. 32). Montrer que pour toute substance dont les chaleurs massiques C_V et C_P sont constantes, les températures T_1, T_2, T_3, T_4 sont reliées par la relation $T_1 T_3 = T_2 T_4$.

Solution. En appliquant au cycle considéré l'égalité de Clausius, on trouve

$$(C_P - C_V) \ln \frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = 0,$$

d'où résulte la relation donnée puisque $C_P - C_V \neq 0$.

4. Soit un cycle constitué par l'isobare *12*, l'isochore *23* et l'adiabatique *31* (fig. 33). Montrer que pour toute substance dont les chaleurs massiques C_P et C_V sont constantes, les températures T_1, T_2, T_3 vérifient la relation

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma},$$

où $\gamma = C_P/C_V$.

5. Calculer le travail que peut fournir toute substance parcourant un cycle constitué par l'isotherme *12*, la courbe polytropique *23* et l'adiabatique *31* (fig. 34) sachant que le long de la courbe polytropique *23* sa capacité calorifique est C, que le long de l'isotherme *12* sa température est T_1 et que dans l'état *3* sa température est T_3.

Réponse. $A = C\left[T_1 \ln \frac{T_1}{T_3} - (T_1 - T_3)\right]$.

6. Soit un cycle constitué par deux isothermes *12* et *34* de températures T_1 et T_2 et deux isochores *23*, *41* (fig. 35). En parcourant l'isotherme de température T_1 on recueille une quantité de chaleur Q_1. Calculer le travail fourni le long du cycle sachant que la chaleur massique C_V du fluide moteur ne dépend que de sa température et ne dépend pas de son volume.

R é p o n s e. $A = \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1$.

7. Un système thermodynamique arbitrairement choisi peut passer dans des conditions quasi statiques de l'état d'équilibre *1* à l'état d'équilibre *2* par deux chemins différents. Dans le premier procédé on fait subir au système d'abord un refroidissement adiabatique jusqu'à la température T_0, puis on lui fournit de la chaleur à température constante et enfin on l'amène par une transformation

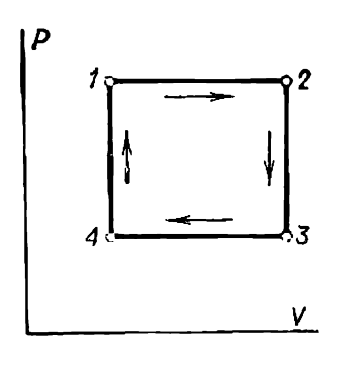


Fig. 32

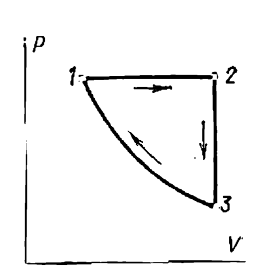


Fig. 33

adiabatique dans l'état *2*. Dans le second procédé le système passe de *1* en *2* par un chemin arbitraire, mais reçoit sur chaque portion de ce chemin de la chaleur, sa température étant partout supérieure à T_0. Montrer que le premier

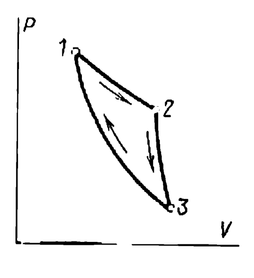


Fig. 34

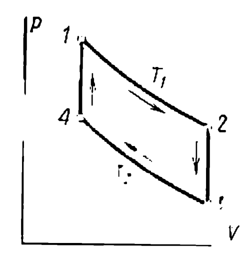


Fig. 35

procédé permet de faire passer le système de l'état *1* à l'état *2* avec une moindre dépense de chaleur.

S o l u t i o n. Soient *1342* le schéma de l'évolution du système suivant le procédé 1 et *152* le schéma de son évolution suivant le procédé 2 (fig. 36). En appliquant à ces deux procédés l'égalité de Clausius et en remarquant que le long des adiabatiques *13* et *42* le système ne reçoit aucune chaleur, on écrira

$$\int_{152} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1342} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0}.$$

Q_0 étant la chaleur reçue le long de l'isotherme *34*. Comme $T > T_0$ et $\delta Q > 0$, on doit avoir

$$\int\limits_{152} \frac{\delta Q}{T} < \int\limits_{152} \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0},$$

où Q est la chaleur reçue le long du chemin *152*. On déduit de ces deux résultats que $Q > Q_0$.

8. Montrer que la différence d'entropie d'un système pris dans les états *2* et *1* (à condition que $S_2 > S_1$) peut être définie comme la plus petite quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour le faire passer de façon quasi statique de l'état *1* dans l'état *2* sans que sa température s'abaisse au-dessous de 1 kelvin.

9. Démontrer que si en tout point d'une isotherme le coefficient de dilatation thermique est nul, cette isotherme se confond avec l'adiabatique.

Solution. Si nous posons qu'en tout point de l'isotherme $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$, il résulte de (8.3) que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$. D'après (34.2) le long de l'isotherme

$$dU = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV = -P\,dV,$$

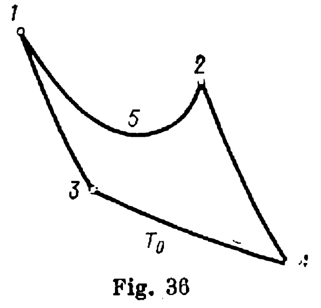


Fig. 36

et par suite $\delta Q = dU + P\,dV = 0$, ce qui démontre que l'isotherme se confond avec l'adiabatique.

10. On utilise comme source froide d'un cycle de Carnot de l'eau à 4 °C. Comme à cette température le coefficient de dilatation thermique est égal à zéro, il n'est pas nécessaire de fournir de la chaleur à la source froide en parcourant le cycle (voir le problème précédent), i.e. le rendement du cycle est égal à 1. En quoi ce raisonnement est-il erroné?

Réponse. 1) Si le coefficient de dilatation thermique était nul en tout point de l'isotherme, celle-ci coïnciderait avec l'adiabatique et il aurait été impossible de réaliser le cycle de Carnot avec une source à 4 °C et une source ayant une température différente. 2) En fait le coefficient de dilatation thermique de l'eau ne s'annule qu'en un seul point de l'isotherme.

§ 41. Loi de l'accroissement de l'entropie

1. Soit un système passant de l'état d'équilibre *1* dans l'état d'équilibre *2* (fig. 37) par une transformation irréversible que nous représentons par la ligne en pointillé *I*. Ramenons le système de l'état *2* à l'état initial *1* de façon quasi statique suivant un chemin quelconque *II*. En vertu de l'inégalité de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{I} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{II} \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0.$$

Comme la transformation *II* est quasi statique

$$\int_{II} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2$$

et l'inégalité de Clausius s'écrit

$$S_2 - S_1 \geqslant \int_{1\to 2} \frac{\delta Q}{T}. \qquad (41.1)$$

T désigne ici la température du milieu ambiant à laquelle ce milieu fournit la chaleur δQ au système.

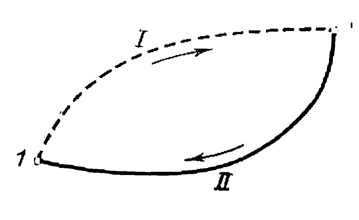


Fig. 37

Si le système est adiabatiquement isolé, $\delta Q = 0$ et l'intégrale (41.1) devient égale à zéro. Alors

$$S_2 \geqslant S_1. \qquad (41.2)$$

Il en résulte que *l'entropie d'un système adiabatiquement isolé ne peut pas diminuer; elle doit rester constante ou augmenter*. C'est la *loi de l'accroissement de l'entropie*. Lorsque $S_2 > S_1$, un système adiabatique ne peut passer de l'état *2* à l'état *1*, puisque son entropie devrait diminuer. Par contre le système peut subir une transformation adiabatique qui le fait passer d'un état *1* de plus faible entropie dans un état *2* d'entropie plus grande; cette transformation est possible parce qu'elle vérifie le postulat du second principe. Le second principe permet donc de prévoir le *sens d'évolution des transformations naturelles*.

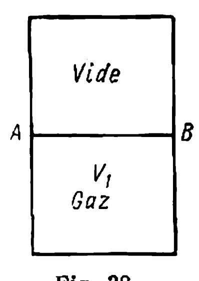


Fig. 38

2. Pour illustrer cette loi considérons l'exemple suivant. Soit une mole de gaz parfait contenue dans un cylindre à parois rigides adiabatiques (fig. 38), divisé en deux compartiments par une paroi rigide *AB*. Au début le gaz occupe le compartiment de volume V_1. Dans l'autre compartiment on a fait le vide. Ensuite on enlève la paroi intérieure ou bien on y pratique un orifice à travers lequel le gaz s'écoulera jusqu'à égalisation de la pression et de la température dans les deux compartiments. Pour savoir si cette transformation est réversible, il suffit de calculer la variation de l'entropie du gaz. La transformation considérée ne fait pas varier l'énergie interne du gaz puisqu'elle est adiabatique. La température du gaz ne varie pas elle non plus puisqu'elle est définie univoquement par son énergie interne (loi de Joule). Notons T la température du gaz au début et à la fin de la transformation, V_1 le volume initial du gaz et V_2 son volume final. Pour pouvoir calculer la variation d'entropie du gaz

on doit le faire passer de l'état initial à l'état final à l'aide d'une transformation *quasi statique*. On doit mettre le gaz en contact thermique avec une source chaude de température T. En diminuant de façon infiniment lente la pression appliquée au gaz, on peut l'amener à son état final où son volume est V_2 à température constante. Pendant cette transformation le gaz recevra de la chaleur de la source chaude et la transformera en travail équivalent.

Comme il s'agit d'une transformation isotherme

$$\delta Q = P\,dV = RT\frac{dV}{V}, \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = R\frac{dV}{V},$$

d'où

$$S_2 - S_1 = R\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = R\ln\frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Puisqu'il y a accroissement d'entropie, la détente adiabatique d'un gaz dans le vide est une transformation irréversible.

On commet souvent l'erreur suivante. On affirme que dans l'exemple que nous venons de donner il n'y a aucun apport de chaleur, i.e. $\delta Q = 0$; par suite on doit avoir $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$. On en conclut que $S =$ const, ce qui signifie que l'entropie est la même dans l'état initial et dans l'état final. C'est commettre une erreur que d'utiliser ici l'égalité $dS = \frac{\delta Q}{T}$, cette égalité n'étant valable que pour des *transformations quasi statiques* et ne s'applique pas aux transformations hors d'équilibre. Par définition de l'entropie, l'intégrale (40.5) peut concerner n'importe quelle transformation, à condition qu'elle évolue de façon *quasi statique* entre l'état initial et l'état final.

§ 42. Généralisation de la notion d'entropie aux états hors d'équilibre

1. La notion d'entropie telle que nous l'avons définie plus haut ne concerne que les états d'équilibre. Il est cependant possible de l'étendre aux états hors d'équilibre. Nous présentons ci-après une généralisation de la notion d'entropie aux états hors d'équilibre en considérant un système qui, tout en se trouvant hors d'équilibre, peut être décomposé en pensée en un certain nombre de sous-systèmes macroscopiques qui sont pratiquement en équilibre; l'état interne de chacun de ces sous-systèmes peut être défini par deux paramètres tels que T et P. On admet aussi que ces sous-systèmes peuvent exécuter des mouvements macroscopiques. Des paramètres caractérisant l'état interne et le mouvement macroscopique de chacun de ces sous-systèmes peuvent varier sans discontinuité d'un sous-

système à un autre. On dit alors qu'on a affaire à un *équilibre thermodynamique local.* Comme exemple on peut citer les mouvements macroscopiques d'un liquide ou d'un gaz, tels que l'on étudie en hydro- et en aérodynamique. On peut alors définir pour chacun de ces sous-systèmes une entropie S_i correspondant à la définition que nous en avons donnée au paragraphe 41. L'entropie du système tout entier est définie alors comme la somme des entropies des sous-systèmes :

$$S = \sum S_i. \qquad (42.1)$$

Les sous-systèmes macroscopiques constituant le système considéré doivent être suffisamment petits pour que la somme (42.1) ne varie pas si on entreprend de les subdiviser. On ne peut affirmer qu'il soit toujours possible de le faire, mais nous dirons que notre généralisation de la notion d'entropie ne concerne pour l'instant que les cas où la décomposition du système est en pensée réalisable.

2. Le théorème sur l'accroissement de l'entropie s'applique à cette généralisation. Pour le démontrer nous considérerons un système adiabatique isolé contenu dans une enceinte rigide et pouvant être divisé en n sous-systèmes de températures $T_1, T_2, T_3, \ldots, T_n$. Nous supposerons d'abord que tous les sous-systèmes sont au repos, ne réagissent pas chimiquement entre eux et ne se mélangent pas (par diffusion par exemple) ; ils ne peuvent qu'échanger de la chaleur. En notant δQ_i la quantité élémentaire de chaleur que reçoit par échange de chaleur le i-ème sous-système, on doit avoir d'après ce qui a été dit au § 16 :

$$\sum_{i=1}^{n} \delta Q_i = 0. \qquad (42.2)$$

Puisque le système est isolé, du fait des échanges de chaleur le système tend vers un état d'équilibre bien défini. Pour les systèmes qui s'échauffent, les quantités de chaleur δQ_i sont positives et pour ceux qui se refroidissent les δQ_i sont négatives. En vertu de l'inégalité de Clausius on peut écrire pour le i-ème sous-système

$$\Delta S_i \geqslant \int \frac{\delta Q_i}{T_i},$$

et pour le système tout entier

$$\Delta S \geqslant \int \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i}. \qquad (42.3)$$

Divisons tous les sous-systèmes en deux groupes : le groupe I comprenant les sous-systèmes plus chauds numérotés de 1 à m pour lequel les quantités de chaleur δQ_i sont négatives et le groupe II comprenant les sous-systèmes plus froids, numérotés de $m + 1$ à n pour lequel

les δQ_i sont positives. On écrira alors l'inégalité (42.3) sous la forme

$$\Delta S \geqslant \int \left(\sum_{i=1}^{m} \frac{\delta Q_i}{T_i} + \sum_{i=m+1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} \right).$$

La première somme est négative et la deuxième somme est positive. On peut évidemment présenter ces sommes sous la forme

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \frac{1}{T_{\rm I}} \sum_{i=1}^{m} \delta Q_i = \frac{\delta Q_{\rm I}}{T_{\rm I}},$$

$$\sum_{i=m+1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \frac{1}{T_{\rm II}} \sum_{i=m+1}^{n} \delta Q_i = \frac{\delta Q_{\rm II}}{T_{\rm II}}.$$

$\delta Q_{\rm I}$ représente la quantité de chaleur que reçoit lors d'une transformation élémentaire le premier groupe de sous-systèmes et $\delta Q_{\rm II}$ celle que reçoit le deuxième groupe de sous-systèmes; $T_{\rm I}$ et $T_{\rm II}$ sont les températures moyennes des sous-systèmes des deux groupes. Il est évident que $T_{\rm I} > T_{\rm II}$. D'autre part, $\delta Q_{\rm I} + \delta Q_{\rm II} = 0$ et $\delta Q_{\rm I} < 0$. Ces deux dernières inégalités expriment le fait que lors des échanges de chaleur le corps le plus chaud se refroidit, tandis que le corps le plus froid se réchauffe. Ce fait est un corollaire du postulat de Clausius exprimant le second principe. Ainsi

$$\Delta S \geqslant \int \left(\frac{\delta Q_{\rm I}}{T_{\rm I}} + \frac{Q_{\rm II}}{T_{\rm II}} \right) = \int \left(\frac{1}{T_{\rm II}} - \frac{1}{T_{\rm I}} \right) \delta Q_{\rm II} > 0,$$

autrement dit l'entropie du système augmente du fait des échanges de chaleur.

3. Considérons le cas où les sous-systèmes qui échangent de la chaleur sont animés de mouvements macroscopiques. Si le système est isolé, le mouvement macroscopique cesse en fin de compte par suite du frottement interne et son énergie cinétique se transforme en chaleur. L'inégalité (42.3) reste valable, mais comme toutes les quantités δQ_i augmentent, le second membre de cette inégalité augmente aussi, de sorte que l'inégalité $\Delta S \geqslant 0$ se trouve renforcée.

4. Supposons maintenant que l'enceinte adiabatique contenant le système n'est pas rigide mais élastique. Lorsque cette enceinte élastique se dilatera ou se comprimera, le système sera soumis à un travail mécanique et se trouvera animé d'un mouvement macroscopique. L'apparition d'un mouvement macroscopique n'exerce aucune influence directe sur l'entropie du système puisqu'il ne s'accompagne d'aucune chaleur fournie au système ou cédée par le système. Mais il exerce une influence indirecte qui se manifeste lorsque l'énergie cinétique du mouvement macroscopique se transforme en chaleur. Nous avons vu plus haut que cette transformation donne lieu à un

accroissement de l'entropie. Il n'est donc pas nécessaire de supposer que l'enceinte est rigide. Il suffit qu'elle assure un isolement adiabatique du système.

5. Nous n'étudierons pas le cas général où le système est le siège de réactions chimiques ou de processus de brassage. Le cas particulier du mélange de deux gaz sera examiné au paragraphe suivant. Ici une remarque suffira. Nous avons démontré d'une façon générale que l'inégalité (41.2) était vérifiée quelles que soient les transformations du système, à condition que les états initial et final du système soient des états d'équilibre. Il serait naturel de supposer que lorsqu'un système est soumis à une transformation hors d'équilibre qui le fait passer d'un état d'équilibre *1* dans un autre état d'équilibre *2*, l'entropie doit croître de façon monotone. Dans ce cas l'inégalité (41.2) doit être vérifiée pour tous les états hors d'équilibre *1* et *2*, le premier précédant le second. On le démontre aisément en considérant ces états *1* et *2* comme des états hors d'équilibre intermédiaires apparaissant dans une transformation adiabatique faisant passer le système d'un état d'équilibre *3* dans un état d'équilibre *4*.

6. Si l'état du système ne permet pas de le décomposer en parties macroscopiques se trouvant chacune en équilibre thermodynamique local, la généralisation de la notion d'entropie que nous venons de donner cesse d'être valable. Néanmoins la physique statistique permet d'étendre la notion d'entropie et la loi de son accroissement aux cas de cette sorte (cf. § 80).

7. Assimilant tout l'Univers à un système fermé, Clausius ramena l'idée du second principe à l'énoncé: « L'entropie de l'Univers tend vers un maximum ». Lorsque ce maximum sera atteint, aucune transformation ne pourra plus se produire dans l'Univers. En effet, comme toute transformation donne lieu à un accroissement d'entropie et l'entropie de l'Univers ayant atteint sa valeur maximale, aucune transformation ne peut plus se produire. Ainsi, selon Clausius, l'Univers doit parvenir en fin de compte à un état d'équilibre absolu excluant toute possibilité de transformation. Cet état a été dénommé la *mort thermique de l'Univers*. En fait il n'est pas du tout nécessaire d'invoquer l'entropie et la loi de son accroissement pour arriver à cette conclusion, puisque celle-ci ne constitue que l'extension du principe général de la thermodynamique à tout l'Univers. Or ce principe, de même que la loi d'accroissement d'entropie, ne sont que des généralisations de faits expérimentaux concernant des *systèmes limités*. Leur extension à tout l'Univers est donc une extrapolation injustifiée. L'Univers tout entier peut évoluer de façon continue et monotone sans jamais arriver à un état d'équilibre thermodynamique. La théorie de la relativité générale admet une telle évolution de l'Univers: grâce à l'existence de champs gravitationnels, les gigantesques systèmes cosmologiques peuvent continuellement évoluer dans le sens d'un accroissement d'entropie sans jamais atteindre son

maximum pour la bonne raison qu'un état d'entropie maximale n'existe pas. Boltzmann a par ailleurs avancé ses propres arguments contre l'idée de la fin thermique de l'Univers (cf. § 80, pt. 6).

§ 43. Accroissement de l'entropie résultant de la diffusion des gaz. Paradoxe de Gibbs

1. Considérons deux gaz parfaits *1* et *2* contenus dans une enceinte fermée à parois rigides adiabatiques; le volume V de l'enceinte est donc constant. A l'instant initial les deux gaz sont séparés l'un de l'autre par une paroi imperméable et ont la même température T. Ensuite on enlève cette paroi de séparation et aussitôt commence la transformation irréversible de mélange des gaz. Il arrive un instant où cette transformation prend fin et le système passe à un état d'équilibre dans lequel les gaz sont uniformément mélangés. La température du mélange final sera la même qu'à l'état initial puisque le système est isolé et que les gaz sont parfaits. Quelle sera l'entropie du système après que les gaz seront mélangés?

D'après la définition thermodynamique de l'entropie, le problème posé consiste à calculer l'intégrale $\int \frac{\delta Q}{T}$ pour une transformation faisant passer le système d'un état initial dans un état final. N'importe quelle transformation peut être mise en œuvre, à condition qu'elle évolue de façon quasi statique. La transformation consistant à mélanger les gaz comme nous venons de le faire ne peut convenir car son évolution n'est pas quasi statique. En principe on peut mélanger deux gaz différents de façon quasi statique à condition que les gaz ne soient pas identiques. On peut le faire comme suit.

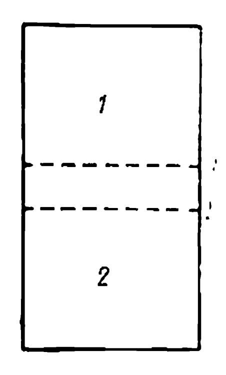


Fig. 39

Supposons que la paroi qui sert à séparer les gaz dans l'état initial est composée de deux parois semi-perméables idéales a et b accolées (fig. 39). La paroi a est parfaitement perméable au gaz *1* mais absolument imperméable au gaz *2*. La paroi b est, elle, perméable au gaz *2* mais imperméable au gaz *1*. Il n'existe pas en réalité de parois semi-perméables idéales, mais on peut fort bien admettre leur existence dans des expériences imaginaires *).

La paroi double composée des parois a et b est évidemment imperméable aux gaz *1* et *2*. Supprimons l'isolation adiabatique de

*) Pour l'hydrogène c'est une feuille de palladium portée à haute température qui constitue une bonne approximation à la paroi semi-perméable idéale, car elle ne se laisse traverser que par ce gaz.

l'enceinte contenant les gaz et amenons-la en contact avec un thermostat dont la température T est maintenue constante. Déplaçons maintenant la paroi b afin d'assurer la détente quasi statique du gaz *1* dont le volume variera de V_1 à V qui est son volume final. Lors de cette détente le gaz *1* fournit du travail et on doit donc lui amener de la chaleur afin que sa température reste constante. L'accroissement d'entropie du gaz *1* se laisse calculer par la formule (40.7). Comme la température du gaz est constante, il est égal à

$$\Delta_1 S = \nu_1 R \ln \frac{V}{V_1},$$

ν_1 désignant le nombre de moles du gaz *1*. Pendant cette transformation l'état du gaz *2* ne variera pas. Déplaçons maintenant la paroi semi-perméable a afin que le gaz *2* occupe de façon quasi statique tout le volume disponible. L'état du gaz *1* n'en sera pas modifié, tandis que l'entropie du gaz *2* s'accroîtra de

$$\Delta_2 S = \nu_2 R \ln \frac{V}{V_2},$$

où ν_2 est le nombre de moles du gaz *2* et V_2 son volume initial. En définitive le système parvient dans le même état final que celui qui avait été réalisé dans la transformation réelle que nous avons décrite. L'accroissement d'entropie du système tout entier est égal à

$$\Delta S = R \left(\nu_1 \ln \frac{V}{V_1} + \nu_2 \ln \frac{V}{V_2} \right). \qquad (43.1)$$

Cet accroissement est positif puisque $V_1 < V$ et $V_2 < V$. Le fait que l'entropie s'est accrue montre que le processus spontané de mélange des gaz s'effectuant dans une enceinte adiabatique, comme décrit au début de ce paragraphe, est bien irréversible.

2. La formule (43.1) conduit à une conclusion paradoxale connue sous le nom de *paradoxe de Gibbs* (1839-1903). Supposons les gaz *1* et *2* identiques. Selon la formule (43.1) l'accroissement d'entropie ΔS doit subsister même dans ce cas. Si, par exemple, la paroi de séparation sert à diviser ν moles de gaz en deux parties égales, on a $\nu_1 = \nu_2 = 1/2\nu$, $V_1 = V_2 = 1/2V$, et d'après (43.1)

$$\Delta S = \nu R \ln 2.$$

Or l'état final du système ne se distingue macroscopiquement en rien de l'état initial. L'entropie a augmenté bien que l'état du système ne se soit pas modifié. C'est en cela que consiste le paradoxe de Gibbs.

Pour interpréter le paradoxe de Gibbs il importe de remarquer que la formule (43.1) n'a été démontrée que pour le cas où les gaz *1*

et *2* étaient *essentiellement différents.* Si les gaz sont identiques, nos raisonnements sont en défaut, car les parois de séparation qui sont perméables ou imperméables pour le gaz *1*, le seront aussi pour le gaz *2* qui est identique au gaz *1*. Il est en principe impossible de mélanger des gaz identiques par le procédé quasi statique décrit ci-dessus.

Si les gaz sont identiques, $\Delta S = 0$ et la formule (43.1) n'est pas vérifiée. Cette formule s'applique toujours si les atomes ou les molécules des gaz que l'on mélange sont différents, aussi petite que soit cette différence. En théorie on peut concevoir un cas limite où les propriétés des atomes de l'un des gaz sont infiniment proches de celles des atomes du second gaz. On devrait alors observer un accroissement d'entropie. Einstein (1879-1955) estimait que ce raisonnement laisse apparaître une difficulté inhérente à l'approche classique de description des phénomènes naturels. En physique quantique où les états des systèmes physiques sont discrets, ces difficultés n'existent pas. Comme en particulier le nombre d'atomes d'espèces différentes est fini, on ne peut réaliser un passage à la limite où les propriétés d'une espèce d'atomes se rapprocheraient indéfiniment de celles des atomes d'une autre espèce.

§ 44. Sur les différentes interprétations du second principe de la thermodynamique

Voilà plus de cent ans que l'on utilise en physique le terme « second principe de la thermodynamique », mais aujourd'hui encore différents auteurs l'interprètent différemment. Bien qu'il ne s'agisse ici que d'une question de terminologie, il convient d'en donner un bref aperçu.

Ceux qui entendent par second principe le postulat fondamental de Thomson-Planck ou celui de Clausius, ou des propositions équivalentes, satisfont le mieux à la logique de la question.

D'autres ramènent le contenu du second principe à deux propositions qui découlent du postulat fondamental: 1) l'existence de l'entropie S qui est une fonction d'état du système; 2) la loi de l'accroissement de l'entropie. Ces deux propositions sont logiquement indépendantes l'une de l'autre. En effet l'existence de la fonction S ne dépend nullement de l'irréversibilité des transformations naturelles reflétée dans l'énoncé du postulat fondamental. On pourrait en effet démontrer l'existence de l'entropie S en partant d'un postulat contraire tel que « Il ne peut exister de cycle dont le parcours n'aurait pour effet que d'échauffer la source chaude aux dépens du travail mécanique ». La démonstration de l'accroissement de l'entropie s'appuie, elle, sur le postulat fondamental et non sur une proposition inverse à celui-ci. Si la proposition inverse était vraie, l'entropie d'un système adiabatiquement isolé devrait diminuer.

Enfin de nombreux auteurs, comme par exemple Afanassieva-Ehrenfest (1876-1964), ramènent le second principe de la thermodynamique à l'existence de l'entropie en tant que fonction d'état du système, sans insister sur le principe de son accroissement. Cette conception se fonde sur ce que toutes les relations que l'on peut déduire du second principe et qui se présentent sous forme d'égalités ne font appel qu'à une seule propriété de l'entropie, celle que son accroissement infinitésimal est toujours une différentielle totale.

§ 45. Fonctions thermodynamiques

1. En plus de l'entropie, on utilise de nombreuses autres fonctions d'état liées à l'entropie. Nous ne considérerons que les principales.

Pour toute transformation quasi statique $\delta Q = TdS$. On peut mettre l'équation exprimant le premier principe

$$\delta Q = dU + P\,dV \tag{45.1}$$

sous la forme suivante:

$$dU = T\,dS - P\,dV. \tag{45.2}$$

En introduisant l'enthalpie $I = U + PV$, on peut éliminer U et obtenir

$$dI = T\,dS + V\,dP. \tag{45.3}$$

Comme $T\,dS = \delta Q$, à pression constante $dI = \delta Q$. Ceci démontre que *l'enthalpie est une fonction d'état dont l'accroissement dans une transformation quasi statique à pression constante définit la quantité de chaleur Q reçue par le système.*

En thermodynamique une importance particulière revient à deux fonctions d'état: l'*énergie libre* Ψ qui fut introduite par Helmholtz et l'*enthalpie libre* Φ ou *potentiel de Gibbs.* Ces fonctions d'état sont définies par les expressions

$$\Psi = U - TS, \tag{45.4}$$

$$\Phi = \Psi + PV = U - TS + PV. \tag{45.5}$$

Pour leurs différentielles il est aisé d'obtenir

$$d\Psi = -S\,dT - P\,dV, \tag{45.6}$$

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP. \tag{45.7}$$

Pour une transformation isotherme $dT = 0$ et par suite $d\Psi = -P\,dV = -\delta A$. De là $A = \Psi_1 - \Psi_2$. *L'énergie libre est donc une fonction d'état du système dont la diminution dans une transformation isotherme quasi statique représente le travail fourni par le système.*

Les relations (45.2), (45.3), (45.6) et (45.7) nous amènent à considérer l'énergie interne U comme une fonction des variables S et V, l'enthalpie I comme une fonction des variables S et P, l'énergie libre Ψ comme une fonction de T et de V et enfin le potentiel de Gibbs Φ comme une fonction de T et de P:

$$\begin{aligned} U &= U(S, V),\\ I &= I(S, P),\\ \Psi &= \Psi(T, V),\\ \Phi &= \Phi(T, P). \end{aligned} \tag{45.8}$$

Ces relations, appelées *équations d'état canoniques des substances,* furent introduites en thermodynamique par Gibbs. Celui-ci remarqua

que chacune de ces équations d'état canoniques renferme beaucoup plus d'information sur l'état de la substance que n'en contient l'équation d'état calorique ou thermique. *L'équation d'état canonique* (45.8) *sous ses différentes formes renferme des informations complètes sur les propriétés thermiques et caloriques des substances.* On tire en effet des équations (45.8)

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV,$$

$$dI=\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P dS+\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S dP,$$

$$d\Psi=\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T dV,$$

$$d\Phi=\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T dP.$$

En comparant ces relations avec les relations (45.2), (45.3), (45.6) et (45.7) on trouve

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \qquad P=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \tag{45.9}$$

$$T=\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P, \qquad V=\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S, \tag{45.10}$$

$$S=-\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V, \quad P=-\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T, \tag{45.11}$$

$$S=-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V=\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \tag{45.12}$$

Notons deux conséquences que l'on peut tirer de ces équations. Il résulte de la définition des fonctions Ψ et Φ que $U=\Psi+TS$ et $I=\Phi+TS$. En y portant les expressions de l'entropie tirées de (45.11) et de (45.12) on obtient

$$U=\Psi-T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V, \tag{45.13}$$

$$I=\Phi-T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P. \tag{45.14}$$

Ce sont les *équations* dites *de Gibbs-Helmholtz*. Notons quelques avantages pratiques de ces équations. Il est souvent facile de déterminer l'énergie libre Ψ à une constante additive près ne dépendant que de la température en calculant notamment le travail isotherme fourni par le système. La formule (45.13) permet alors de calculer son énergie interne avec la même approximation.

Connaissant la fonction $U=U(S, V)$ on peut la dériver par rapport à S et V et déterminer la température et la pression régnant dans le système, donc obtenir une information complète sur ses propriétés thermiques. Ensuite, à l'aide de la formule (45.1), on

peut calculer δQ et les chaleurs massiques correspondantes et arriver ainsi à la connaissance des propriétés caloriques du système. Les trois autres équations d'état canoniques permettent d'arriver au même résultat.

2. En prenant les dérivées secondes de (45.9) on obtient

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V},\qquad \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V=-\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial S}.$$

En appliquant le théorème relatif au changement de l'ordre de dérivation, on trouve

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \tag{45.15}$$

On trouve de la même façon

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \tag{45.16}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{45.17}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{45.18}$$

Ces relations ainsi que les relations analogues sont appelées *relations de réciprocité* ou *relations de Maxwell*. On les utilise couramment pour établir de nouvelles relations entre les grandeurs caractérisant l'état d'équilibre thermodynamique d'un système donné. Ce procédé d'établissement de relations entre les grandeurs s'appelle *méthode des fonctions ou des potentiels thermodynamiques*, pour la distinguer de la *méthode des cycles* dont il a été question au § 34. Illustrons cette méthode par deux exemples.

Exemple 1. Considérons une transformation infinitésimale isotherme et quasi statique. En divisant (45.2) par dV on obtient

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-P,$$

et en vertu de (45.17)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P. \tag{45.19}$$

Exemple 2. Pour la même transformation, en divisant (45.3) par dP on trouve

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T+V,$$

ou en vertu de (45.18)

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{45.20}$$

Au § 34 nous avons établi les relations (45.19) et (45.20) par la méthode des cycles. Du point de vue formel la méthode des fonctions thermodynamiques est plus simple que la méthode des cycles.

3. Nous avons introduit les fonctions thermodynamiques I, Ψ et Φ pour des systèmes *à deux degrés de liberté*, donc des systèmes dont l'état interne est défini par deux paramètres. On peut généraliser les résultats obtenus ci-dessus au cas de *systèmes à plusieurs degrés de liberté*. Il suffit de remplacer partout l'expression du travail élémentaire $\delta A = P\,dV$ par l'expression (12.5). On obtient alors les équations de définition suivantes:

$$I = U + \sum A_i a_i \quad \text{(enthalpie)}, \tag{45.21}$$

$$\Psi = U - TS \quad \text{(énergie libre)}, \tag{45.22}$$

$$\Phi = \Psi + \sum A_i a_i \quad \text{(potentiel de Gibbs)}. \tag{45.23}$$

Les différentielles des fonctions correspondantes s'écrivent

$$dU = T\,dS - \sum A_i da_i, \tag{45.24}$$

$$dI = T\,dS + \sum a_i dA_i, \tag{45.25}$$

$$d\Psi = -S\,dT - \sum A_i da_i, \tag{45.26}$$

$$d\Phi = -S\,dT + \sum a_i dA_i. \tag{45.27}$$

§ 46. Théorie thermodynamique de l'effet Joule-Thomson

1. Nous avons exposé la nature de l'effet Joule-Thomson au § 19. Nous allons en donner maintenant la théorie thermodynamique. Reprenons le dispositif expérimental décrit au § 19 et supposons que l'on maintienne de part et d'autre du tampon une petite différence de pression ΔP (cf. fig. 18). La différence de température ΔT correspondant à ΔP est mesurée au cours de l'expérience. L'écoulement du gaz est supposé permanent. La théorie doit permettre de calculer ΔT connaissant la valeur de ΔP et l'équation d'état du gaz. Nous avons déjà montré au § 19 que l'enthalpie du gaz I ne varie pas lors de son passage à travers le tampon: $\Delta I = 0$. En négligeant les quantités d'ordre de petitesse supérieur on peut écrire

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

Comme $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P = C_P$ et comme $\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T$ est donné par (45.20) on obtient

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_I = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}. \tag{46.1}$$

L'indice I figurant dans le premier membre indique que l'enthalpie I ne varie pas au cours de la transformation.

Si le gaz est parfait $V = \frac{RT}{P}$, $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V$ et par suite $\Delta T = 0$. Il s'ensuit que *pour les gaz parfaits l'effet Joule-Thomson ne se manifeste pas.* Dans le cas de gaz réels on observe un échauffement ou un refroidissement. Nous interpréterons ce fait expérimental au § 104 lorsque nous connaîtrons l'équation d'état approchée des gaz réels (équation dite de Van der Waals).

2. L'élévation ou l'abaissement de la température d'un gaz réel accompagnant son écoulement à travers un tampon d'ouate s'appelle *effet Joule-Thomson différentiel.* Cette dénomination souligne que les quantités ΔT et ΔP figurant dans la formule (46.1) sont suffisamment petites pour pouvoir remplacer leur rapport par la dérivée partielle $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I$. Outre l'effet différentiel on connaît l'*effet Joule-Thomson intégral* qui correspond au cas où le gaz qui s'écoule subit une importante variation de pression (atteignant généralement des dizaines ou des centaines d'atmosphères). Les variations correspondantes de la température sont elles aussi importantes. C'est pour cela que l'effet intégral est mis en œuvre dans la technique des basses températures (cf. § 105).

On réalise l'effet intégral par *laminage* du gaz consistant à faire passer le gaz à travers un petit orifice de part et d'autre duquel règnent des pressions très différentes (cf. § 25). Nous avons montré au § 25 que dans ce cas aussi il y a conservation de l'enthalpie. Le laminage est une transformation irréversible. Or l'état initial et l'état final du gaz sont des états d'équilibre parfaitement définis par les valeurs de l'enthalpie et de la pression. Dans les calculs de la variation de température on peut remplacer la transformation réelle par une transformation quasi statique évoluant à enthalpie constante, et raisonner comme si l'effet Joule-Thomson intégral était constitué par une suite continue d'effets différentiels. On arrive ainsi à l'expression suivante:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}\, dP. \qquad (46.2)$$

Il est bien évident que ce procédé ne convient qu'au calcul des paramètres du gaz dans son état final. On obtient un résultat correct non pas parce que les deux transformations sont identiques, mais parce qu'elles aboutissent au *même* état final.

3. W. Thomson utilisa l'effet Joule-Thomson pour étalonner les thermomètres dans l'échelle thermodynamique absolue. Supposons que l'on réalise l'expérience de Joule-Thomson avec un gaz réel quelconque. On mesure la température du gaz avec n'importe quel thermomètre qui indique une température empirique que nous noterons τ. Le problème consiste à déterminer la forme de

la fonction $T = T(\tau)$. Il est évident que

$$\frac{\Delta T}{\Delta P}=\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\frac{\Delta \tau}{\Delta P},$$

ou en remplaçant les accroissements finis par les différentielles, on écrira

$$\frac{\Delta T}{\Delta P}=\frac{dT}{d\tau}\frac{\Delta \tau}{\Delta P}.$$

D'autre part,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{dV}{d\tau}\right)_P\frac{d\tau}{dT},$$

$$C_P=\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P=\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_P\frac{d\tau}{dT}=C'_P\frac{d\tau}{dT},$$

où C'_P est la chaleur massique à pression constante rapportée à une température donnée dans une échelle empirique

$$C'_P=\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_P.$$

La formule (45.1) s'écrira maintenant

$$\frac{dT}{d\tau}\frac{\Delta \tau}{\Delta P}=\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P\frac{d\tau}{dT}-V}{C'_P\frac{d\tau}{dT}},$$

d'où

$$\frac{dT}{T}=\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{1+\frac{C'_P}{V}\frac{\Delta \tau}{\Delta P}}$$

et après intégration

$$T=T_0\exp\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{1+\frac{C'_P}{V}\frac{\Delta \tau}{\Delta P}}\,d\tau. \tag{46.3}$$

T_0 et τ_0 désignent ici respectivement la température d'un repère fixe donnée dans l'échelle absolue et dans l'échelle empirique. Toutes les quantités figurant dans le second membre sous le signe d'intégration peuvent être déterminées expérimentalement car il suffit pour cela de mesurer la température empirique. On peut donc calculer l'intégrale en fonction de la température empirique τ et obtenir ainsi la relation $T = T(\tau)$.

Il est commode d'utiliser un thermomètre à gaz où le gaz de remplissage est le même que celui utilisé dans l'expérience de Joule-Thomson. Dans ce cas, par définition de la température absolue, on a $PV = A\tau$, où A est une constante. Il s'ensuit que $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P=\frac{A}{PV}=\frac{1}{\tau}$. D'autre part, comme la quantité $\frac{C'_P}{V}\frac{\Delta \tau}{\Delta P}$ est petite par rapport à l'unité, on peut négliger son carré. Dans cette

approximation l'intégrale figurant dans (46.3) devient égale à

$$\int_{\tau_0}^{\tau}\left(1-\frac{C'_P}{V}\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\right)\frac{d\tau}{\tau}=\ln\frac{\tau}{\tau_0}-\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{PC'_P}{A\tau^2}\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\,d\tau.$$

L'intégrale figurant dans le second membre ne représente qu'un petit terme de correction. Dans l'approximation adoptée on peut remplacer la constante A figurant dans cette intégrale par la constante universelle des gaz R. On obtient ainsi

$$T=\frac{T_0}{\tau_0}\,\tau\exp\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{PC'_P}{R\tau^2}\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\,d\tau.$$

Cette dernière intégrale étant petite devant l'unité, on peut écrire de façon approchée

$$T=\frac{T_0}{\tau_0}\,\tau\left[1-\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{PC'_P}{R\tau^2}\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\,d\tau\right]. \tag{46.4}$$

Pour utiliser cette formule on prend pour température de référence la température du point triple de l'eau $T_0=\tau_0=273{,}16$ K et on calcule la correction à apporter aux indications du thermomètre à gaz à n'importe quelle température τ. Pour l'hélium on trouve dans une large gamme de température la valeur $C'_P/R\approx 5/3=1{,}67$.

PROBLÈMES

1. Montrer que dans l'expérience de Joule-Thomson l'entropie du gaz doit augmenter.

S o l u t i o n. Pour calculer la variation d'entropie du gaz remplaçons le processus réel par une transformation d'enthalpie constante quasi statique qui amène le système dans le même état final. Pour cette transformation on doit avoir $dI=T\,dS+V\,dP=0$, d'où

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_I=-\frac{V}{T}<0.$$

Comme la pression diminue dans cette expérience, l'entropie S doit augmenter.

2. Un réservoir dont les parois s'opposent à tout transfert de chaleur est divisé en deux compartiments par une paroi interne adiabatique. L'un des compartiments renferme du gaz et l'autre est vide. Etablir une formule thermodynamique générale de la température que prendra le gaz après que la paroi interne aura été enlevée. Appliquer la formule obtenue à un gaz parfait et démontrer que dans ce cas la température doit rester constante.

S o l u t i o n. Comme aucun travail n'est effectué sur le gaz et que le système ne reçoit pas de chaleur de l'extérieur, l'énergie interne du gaz ne variera pas après suppression de la paroi interne. La transformation réelle que subit le gaz est irréversible et fort compliquée, mais son état initial et son état final sont des états d'équilibre, de sorte que la température du gaz dans ces états est définie par deux paramètres, tels que son énergie interne et son volume. Pour effectuer le calcul on remplace la transformation réelle par une transformation quasi statique avec conservation de l'énergie interne. Dans ces conditions

$$T_2-T_1=\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV. \tag{46.5}$$

Pour pouvoir calculer la dérivée partielle figurant dans cette intégrale on égalisera à zéro la différentielle

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

En appliquant les formules (18.3) et (34.2) on obtient

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{P-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V}, \qquad (46.6)$$

et en définitive on trouve que

$$T_2-T_1=\int\limits_{V_1}^{V_2}\frac{P-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V}\,dV. \qquad (46.7)$$

Pour un gaz parfait cette formule donne $T_2 - T_1 = 0$.

§ 47. Remarques générales sur la méthode des fonctions thermodynamiques. Exemples d'application

La méthode des fonctions thermodynamiques est fondée sur l'idée que si une grandeur f caractérisant l'état d'un système en équilibre thermodynamique est une fonction de deux autres grandeurs x et y, telle que sa différentielle est de la forme

$$df = X(x, y)\,dx + Y(x, y)\,dy,$$

on a

$$X=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad Y=\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x,$$

et par suite

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y=\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x. \qquad (47.1)$$

C'est en partant des relations de la forme (47.1) que l'on déduit différentes égalités thermodynamiques. C'est par ce procédé que l'on avait établi les relations (45.19) et (45.20).

Lorsqu'on applique cette méthode il faut s'assurer d'abord que l'expression $X\,dx + Y\,dy$ est bien une différentielle totale de la fonction d'état $f(x, y)$ et non pas une quelconque quantité infinitésimale, sinon on aboutit à des conclusions erronées. Donnons un exemple de raisonnement incorrect. Supposons que l'on se mette à considérer une quantité élémentaire de chaleur δQ comme la différentielle d'une certaine fonction d'état: $Q = Q(T, P)$. Selon le premier principe cette différentielle est

$$dQ = dU + P\,dV = dI - V\,dP,$$

ou

$$dQ=\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P dT+\left[\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T-V\right] dP.$$

En appliquant à cette dernière expression la relation (47.1) on obtient

$$\frac{\partial^2 I}{\partial T\,\partial P}=\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T-V\right],$$

d'où

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=0.$$

On en conclut que la dilatation thermique des corps n'existe pas, ce qui est en flagrante contradiction avec toutes les données expérimentales. On est arrivé à cette conclusion absurde parce que nous avons admis que la chaleur Q était une fonction d'état du système et que la quantité δQ représentait la différentielle de cette fonction. En fait cette fonction n'existe pas. C'est pour mettre le lecteur en garde contre des erreurs de ce genre que nous avons jugé indispensable de désigner par le symbole δ les infiniment petits qui ne sont pas des différentielles totales des fonctions d'état. Le symbole d est réservé pour les infiniment petits qui sont des différentielles totales.

Illustrons ces remarques par quelques exemples sur l'application de la méthode des fonctions thermodynamiques.

1. Etablir la relation entre les modules de compression triaxiale isothermes K_T et adiabatiques K_S d'une substance homogène et isotrope. Par définition de ces modules

$$K_S=-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S,\quad K_T=-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

Transformons la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$. Les grandeurs P, V, T sont reliées entre elles, d'une part, par l'équation d'état, et d'autre part, par une relation exprimant l'adiabaticité de la transformation. Dans toute transformation adiabatique chacune des variables P, V, T, S peut être considérée comme une fonction de l'une d'elles. Choisissons comme variable indépendante la température T. On aura alors

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Comme les grandeurs P, T, S sont reliées entre elles par l'équation d'état, quel que soit l'état du système il existe une relation fonctionnelle entre ces grandeurs, de même qu'entre les grandeurs T, V et S. Par suite

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P,\quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

et

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right]\cdot\left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right].$$

Transformons le second membre à l'aide des relations

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}=\frac{\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P}{\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V}=\frac{C_P}{C_V},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

On obtient ainsi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=\gamma\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

soit

$$K_S=\gamma K_T, \tag{47.2}$$

avec $\gamma = C_P/C_V$. Le module adiabatique de compression triaxiale est donc γ fois plus grand que le module isotherme. Nous avons déjà obtenu ce résultat par un procédé différent au § 23 (voir problème à la fin du § 23).

2. Établissons une fois encore la formule donnant la différence des chaleurs massiques $C_P - C_V$. Par définition de l'entropie et de la chaleur massique

$$C_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{47.3}$$

En considérant l'entropie S comme une fonction de la température et du volume, on écrira

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

De là

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Par conséquent

$$C_P-C_V=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{47.4}$$

Nous donnons ci-dessous, sans les démontrer, plusieurs relations thermodynamiques utiles:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \tag{47.5}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P, \tag{47.6}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T-P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{47.7}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T+V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \tag{47.8}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P=C_P-P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{47.9}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V=C_V+V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{47.10}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \tag{47.11}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \tag{47.12}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S =$$

$$= -\frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S, \tag{47.13}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \tag{47.14}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \tag{47.15}$$

§ 48. Travail maximal et énergie libre

1. Considérons un système thermodynamique pris dans un état arbitraire, notamment dans un état hors d'équilibre. Ce système est en contact intime avec un milieu extérieur dont la température T_0 est maintenue constante et il ne peut échanger de la chaleur qu'avec ce milieu. Avec les autres corps il n'y a pas d'échange de chaleur. Dans le cas général le travail que peut produire le système se compose de deux parties: le travail accompli sur le milieu considéré et le travail sur tous les autres corps. Notons A le travail total fourni par le système. Posons que le système passe de l'état 1 à l'état 2. Selon le premier principe $A = U_1 - U_2 + Q$. Le travail A et la quantité de chaleur Q fournie dépendent du type de la transformation amenant le système de l'état 1 dans l'état 2. Le second principe permet de fixer la limite supérieure du travail A pouvant être fourni par le système. Conformément à l'inégalité de Clausius

$$S_2 - S_1 \geqslant \int\limits_{1\to 2} \frac{\delta Q}{T_0},$$

et comme nous avons supposé que la température T_0 était constante

$$S_2 - S_1 \geqslant \frac{Q}{T_0}.$$

En y portant $Q = A - U_1 + U_2$ et en adoptant la notation

$$Y = U - T_0 S, \tag{48.1}$$

on obtient

$$A \leqslant Y_1 - Y_2. \tag{48.2}$$

Le signe d'égalité se rapporte aux transformations réversibles. Ainsi le travail que peut fournir le système ne saurait être supérieur à la décroissance de la fonction $Y \equiv U - T_0 S$.

Dans le cas particulier où la température T du système est à tout instant égale à la température du milieu extérieur T_0, la fonction Y s'identifie avec l'énergie libre du système $Y = \Psi = U - TS$. Le travail est alors $A_{max} \leqslant \Psi_1 - \Psi_2$ où le signe d'égalité ne concerne que les transformations réversibles. Ainsi pour une transformation réversible $T = T_0$ et

$$A_{max} = \Psi_1 - \Psi_2. \tag{48.3}$$

En utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz (45.13), il est aisé de ramener l'expression (48.3) à la forme

$$A_{max} = U_1 - U_2 + T\left(\frac{\partial(\Psi_1 - \Psi_2)}{\partial T}\right)_V,$$

ou encore

$$A_{max} = U_1 - U_2 + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right)_V. \tag{48.4}$$

C'est la *formule du travail maximum de Gibbs-Helmholtz*, qui trouve de nombreuses applications.

2. On conçoit fort bien les raisons pour lesquelles Helmholtz désigna la quantité $\Psi = U - TS$ sous le nom d'énergie libre du système. La grandeur U est l'énergie interne ou totale du système. Lorsque le système se trouve en contact thermique avec un milieu dont la température T est maintenue constante, seule une partie de cette énergie égale à $U - TS$ peut être utilisée pour produire du travail. C'est pour cela qu'elle est libre. La partie restante ne peut être transformée en travail si la température du milieu avec lequel le système est en contact thermique est maintenue constante. Cette partie est appelée *énergie liée*. Dans le cas limite où $T \to 0$ la différence entre énergie interne et énergie libre disparaît.

3. En thermodynamique on envisage souvent à côté du travail total A le travail dit *utile*. Bien que cette dernière notion ne soit pas indispensable en physique, il est opportun de l'expliciter. On introduit la notion de travail utile chaque fois que le système thermodynamique étudié (généralement hors d'équilibre) est placé dans un milieu extérieur qui se trouve dans un état d'équilibre et dont la température T_0 et la pression P_0 sont maintenues constantes. On suppose que le système peut produire non seulement du travail contre la pression P_0 du milieu extérieur, mais aussi du travail sur d'autres corps. C'est cette dernière partie du travail qui s'appelle le travail utile. Le travail que le système produit contre la pression P_0 du milieu extérieur est donné par l'expression $P_0(V_2 - V_1)$ et doit être soustrait du travail total A pour trouver le travail utile A^{utile}. Ce dernier est donné par (48.2)

$$A^{utile} \leqslant Z_1 - Z_2 \tag{48.5}$$

où

$$Z = Y + P_0V = U - T_0S + P_0V. \tag{48.6}$$

Dans le cas particulier où la température et la pression du milieu sont égales à celles du système, la fonction Z devient égale au potentiel thermodynamique de Gibbs $Z = \Phi = U - TS + PV$. Dans ce dernier cas

$$A^{\text{utile}} \leqslant \Phi_1 - \Phi_2. \tag{48.7}$$

Le travail utile atteint sa valeur maximale pour les transformations réversibles: $A_{\text{max}}^{\text{utile}} = \Phi_1 - \Phi_2$. Par analogie avec la formule (48.4) on obtient pour le travail utile maximal la *seconde formule de Gibbs-Helmholtz*:

$$A_{\text{max}}^{\text{utile}} = I_1 - I_2 + T\left(\frac{\partial A_{\text{max}}^{\text{utile}}}{\partial T}\right)_P. \tag{48.8}$$

Si le système thermodynamique étudié ne comporte que des corps solides et liquides, on peut négliger les variations de volume dans toutes ses transformations. Le travail total A devient alors égal au travail utile A^{utile}. Pour les systèmes gazeux la différence entre A et A^{utile} peut être notable.

PROBLÈME

En utilisant les résultats obtenus dans ce paragraphe trouver une autre solution du problème 2 du § 37.

§ 49. Force électromotrice d'un élément galvanique

1. Pour illustrer l'application de la thermodynamique aux phénomènes électriques, nous étudierons ici la question de la force électromotrice d'un élément galvanique.

Il est bien évident que la thermodynamique ne peut expliquer comment et pourquoi un courant électrique apparaît dans les éléments galvaniques. Se fondant sur les faits expérimentaux, elle se contente de constater que tout élément galvanique est un système thermodynamique hors d'équilibre qui produit un courant électrique en évoluant vers un état d'équilibre. Cette constatation suffit pour que la thermodynamique, mettant en œuvre ses méthodes propres, arrive à établir une relation quantitative entre la force électromotrice d'un élément galvanique et certaines de ses caractéristiques.

Admettons que la transformation qui fait évoluer le système vers un état d'équilibre est *quasi statique*. Comme toute transformation quasi statique, la transformation envisagée est réversible dans le sens limité du terme. L'inversion du sens du courant électrique détermine l'évolution de réactions chimiques inverses à celles qui se manifestent lorsque le courant circule dans le sens normal. Si cette condition est remplie, on dit que l'élément galvanique est *réversible* et on pourra toujours lui faire retrouver son état initial en inversant le sens du courant électrique.

Pour qu'un élément galvanique soit réversible il faut que la chaleur de Joule qu'il libère soit négligeable. On supposera en conséquence que le courant I qui parcourt l'élément galvanique est infiniment petit, ce qui implique que la résistance totale du circuit électrique est infiniment grande. Ce fait n'impose aucune limitation à la grandeur de la charge électrique q traversant l'élément galvanique, puisque la durée de passage du courant électrique peut être aussi grande qu'on le veut. Dans ces conditions on peut négliger complètement la chaleur de Joule par rapport au travail produit par la force électromotrice $\mathscr{E}$ de l'élément galvanique. En effet le travail que fournit la force électromotrice pendant un temps t est égal à $\mathscr{E}It$, tandis que la chaleur de Joule libérée dans l'élément pendant le même temps est R_iI^2t, R_i étant la résistance interne de l'élément; c'est donc une quantité finie. En considérant l'intensité du courant électrique comme un infiniment petit de premier ordre, le travail fourni par l'élément sera aussi du premier ordre de petitesse, la chaleur dégagée par effet Joule étant du second ordre de petitesse. Donc si $I \to 0$, on peut négliger la chaleur de Joule par rapport au travail.

2. Pour établir la théorie thermodynamique d'un élément galvanique, on peut utiliser différentes relations thermodynamiques. Nous supposerons que nous avons affaire à une *cellule électrolytique*, donc à un élément galvanique ne comportant que des substances solides et liquides. Nous ne considérerons pas les éléments à gaz. Ainsi le système ne fournit aucun travail mécanique dans le sens usuel du terme, c'est-à-dire qu'il ne fournit aucun travail de déplacement des corps macroscopiques. Tout le travail que fournit le système se réduit au travail de la force électromotrice de l'élément qui assure le passage d'un courant dans son circuit électrique. Lorsque la charge dq parcourt le circuit l'élément galvanique fournit un travail électrique $\delta A = \mathscr{E}dq$. L'élément est un système thermodynamique à *un degré de liberté* où le rôle de coordonnée généralisée a_i est assumé par la charge q et le rôle de force généralisée est tenu par la force électromotrice $\mathscr{E}$. Par conséquent pour trouver la relation que nous cherchons à établir, il suffit de poser dans l'équation (34.9) $a_i = q$, $A_i = \mathscr{E}$. On peut poser que la force électromotrice $\mathscr{E}$ ne dépend que de la température de l'électrolyte, puisque dans les conditions usuelles la pression extérieure et le volume de l'électrolyte sont pratiquement invariables. Par conséquent on peut écrire:

$$\frac{\partial U}{\partial q} = T\frac{d\mathscr{E}}{dT} - \mathscr{E}, \qquad (49.1)$$

ou

$$\mathscr{E} - T\frac{d\mathscr{E}}{dt} = u, \qquad (49.2)$$

où $u = -\partial U/\partial q$ est la diminution de l'énergie interne de l'élément galvanique résultant du passage de l'unité de quantité d'électricité. L'équation (49.2) qui fut établie par Helmholtz en 1882 résout le problème posé. On peut la récrire sous la forme suivante:

$$T^2\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathscr{E}}{T}\right) = -u, \qquad (49.3)$$

qui donne après intégration

$$\mathscr{E}(T) = -T\int_{T_0}^{T}\frac{u(T)}{T^2}\,dT + \mathscr{E}(T_0). \qquad (49.4)$$

Cette formule permet de calculer la force électromotrice d'un élément galvanique à toute température T, si l'on connaît sa valeur à une température donnée T_0.

3. William Thomson donna en 1851 une formule différente de la force électromotrice d'un élément galvanique réversible. Son raisonnement s'appuyait

sur la loi de conservation de l'énergie. Lorsque l'élément est traversé par une charge unitaire q, il fournit un travail $\mathscr{E}$ produit aux dépens de l'énergie interne. On aboutit ainsi à la formule de Thomson $\mathscr{E} = u$. En comparant cette formule avec celle de Helmholtz (49.2), on constate que la formule de Thomson n'est correcte que si la force électromotrice $\mathscr{E}$ ne dépend pas de la température. Dans le cas général l'égalité $\mathscr{E} = u$ n'est pas vérifiée. Voyons quelles sont les causes de ce résultat peu satisfaisant et profitons de cette occasion pour donner une nouvelle déduction de la formule de Helmholtz (49.2). Lorsqu'une charge électrique infiniment petite dq traverse un élément galvanique, celui-ci fournit toujours le travail élémentaire $\mathscr{E}dq$. Mais lorsqu'il est traversé par une charge finie q (par exemple $q = 1$), le travail fourni ne peut être représenté par le produit $\mathscr{E}q$ que si on maintient *constante* la grandeur $\mathscr{E}$. Or comme $\mathscr{E}$ dépend de T, on doit maintenir la température T constante, ce qui revient à évacuer ou à fournir de la chaleur. C'est cette chaleur que Thomson avait négligée.

Maintenons constante la température T de l'élément. Lorsque celui-ci aura été traversé par la charge $q = 1$, le travail fourni sera égal à $\mathscr{E}$. D'autre part, dans toute transformation isotherme réversible, ce travail est égal à la diminution de l'énergie libre du système. Conformément à la formule (49.3) cela signifie que $\mathscr{E} = A_{max}$ et par conséquent la formule (49.2) se laisse déduire de (48.4), en y posant $A_{max} = \mathscr{E}$ et $U_1 - U_2 = u$.

4. On peut mettre l'équation (49.2) sous une autre forme en rapportant la diminution de l'énergie interne non pas à l'unité de quantité d'électricité ayant traversé l'élément galvanique, mais à une mole de substance déposée sur l'une de ses électrodes. Notons u_{mole} cette diminution d'énergie interne. La relation existant entre u et u_{mole} se laisse établir aisément à l'aide de la *loi de l'électrolyse de Faraday* (1791-1867). Selon cette loi le nombre de moles de substance déposée sur l'une des électrodes à la suite du passage de la charge q à travers l'élément est donné par l'expression

$$\nu = \frac{q}{nF}, \tag{49.5}$$

où $F \approx 96\,500$ coulomb·mole^{-1} est une constante universelle (nombre de Faraday) et n la valence. Il en résulte qu'une charge $q = 1$ détermine le dépôt de $1/nF$ moles de substance sur l'électrode. La diminution correspondante de l'énergie interne est égale à u. Par suite la libération d'une mole de substance s'accompagne d'une diminution d'énergie interne nF fois plus grande, i.e. $u_{mole} = nFu$. La formule (49.2) s'écrit maintenant

$$\mathscr{E} - T\frac{d\mathscr{E}}{dT} = \frac{1}{nF} u_{mole}. \tag{49.6}$$

§ 50. Critères généraux de la stabilité thermodynamique

Soit un système adiabatiquement isolé en équilibre thermodynamique. Supposons que dans cet état son entropie S est maximale, donc plus grande que dans n'importe quel autre état infiniment voisin dans lequel le système pourrait passer sans apport ou évacuation de chaleur. On peut affirmer qu'aucune transformation adiabatique spontanée ne peut avoir lieu, ce qui signifie que le système se trouve dans un *état d'équilibre thermodynamique stable*. En effet, si le système pouvait évoluer vers un autre état, l'entropie de l'état initial 1 et celle de l'état final 2 seraient telles que $S_1 > S_2$. Or cette relation est en contradiction avec le principe de l'accroisse-

ment d'entropie qui exige pour une transformation adiabatique que $S_1 \leqslant S_2$. On arrive ainsi au critère suivant de la stabilité thermodynamique.

Lorsque l'entropie d'un système adiabatiquement isolé se trouvant dans un état d'équilibre est maximale, cet état est thermodynamiquement stable. Autrement dit un système adiabatiquement isolé ne peut passer spontanément dans aucun autre état.

Dans les applications de la thermodynamique à des problèmes concrets, il est souvent commode de remplacer la condition d'adiabaticité du système par des conditions différentes. Le critère de la stabilité thermodynamique doit alors être modifié. Sont largement utilisés les deux critères suivants.

1. Soit un système en contact avec un milieu dont la température est maintenue constante. Supposons que le volume V de ce système est maintenu constant, par exemple à l'aide d'une enceinte rigide dans laquelle le système est contenu. Le travail A fourni par le système est alors toujours nul et la relation (48.2) se réduit à $Y_1 - Y_2 \geqslant 0$. Il en résulte que la fonction $Y \equiv U - T_0S$ doit diminuer ou rester constante. En raisonnant comme nous l'avons fait plus haut, on peut énoncer un autre critère de stabilité thermodynamique.

Si la température T_0 du milieu ambiant et le volume V du système étudié sont maintenus constants et que dans l'état considéré la fonction $Y = U - T_0S$ soit minimale, cet état est thermodynamiquement stable. Dans le cas particulier où le système est en équilibre de température avec le milieu ambiant, c'est l'énergie libre $\Psi = U - TS$ qui assume le rôle de la fonction Y.

2. Envisageons maintenant le cas où le système est en contact avec un milieu dont la température T_0 et la pression P_0 sont maintenues constantes. Le système ne peut alors effectuer aucun travail autre que le travail contre la pression extérieure P_0. Le travail utile est donc nul et la relation (48.5) donne $Z_2 \leqslant Z_1$. Toutes les transformations spontanées ne peuvent évoluer dans le système que si la fonction $Z \equiv Y + P_0V$ diminue. Il s'ensuit que *si la fonction Z est minimale dans un état d'équilibre donné, l'équilibre sera stable. Dans le cas particulier où $P = P_0$, cette proposition concerne le potentiel thermodynamique du système $\Phi = F + PV$.*

Donnons deux autres critères de stabilité que l'on utilise plus rarement et qui, au lieu des potentiels, mettent en œuvre l'énergie interne U et l'enthalpie I.

3. Récrivons l'inégalité de Clausius (41.1) sous la forme

$$S_2 - S_1 \geqslant \int \frac{dU + \delta A}{T}.$$

Si l'entropie et le volume du système sont maintenus constants, on a $S_2 - S_1 = 0$ et $\delta A = P\,dV = 0$, et l'inégalité précédente se

réduit à

$$\int \frac{dU}{T} \leqslant 0.$$

Comme $T > 0$, il en résulte que $dU \leqslant 0$. Cela signifie que dans le cas où l'entropie et le volume du système sont invariables, l'évolution spontanée des transformations n'est possible que si l'énergie interne du système diminue. Lorsque l'énergie interne aura atteint sa valeur minimale, aucune transformation ne pourra plus se produire, d'où l'énoncé suivant du critère de stabilité thermodynamique.

Si l'entropie et le volume d'un système sont maintenus constants et que le système se trouve dans un état où son énergie interne est minimale, cet état correspond à un équilibre thermodynamique stable.

4. *Si l'entropie et la pression d'un système sont maintenues constantes et que le système se trouve dans un état où son enthalpie est minimale, cet état correspond à un équilibre thermodynamique stable.*

Pour démontrer cette proposition il suffit de mettre l'inégalité de Clausius sous la forme

$$S_2 - S_1 \geqslant \int \frac{dU - V\,dP}{T}$$

et de raisonner comme ci-dessus.

§ 51. Le principe de Le Chatelier-Braun et la stabilité de l'équilibre thermodynamique

1. Examinons, pour conclure ce chapitre, le principe qui fut initialement formulé en 1884 par le savant français Le Chatelier (1850-1936) et généralisé en 1887 par le physicien allemand Braun (1850-1918). Ce principe permet de prédéterminer le *sens d'évolution des transformations* d'un système dès que son état d'équilibre stable aura été perturbé par une action extérieure. Le *principe de Le Chatelier-Braun* ne présente pas une généralité aussi grande que le second principe de la thermodynamique et ne permet pas de faire de prévisions quantitatives relatives au comportement du système. Le principe de Le Chatelier-Braun ne peut être appliqué qu'à des systèmes se trouvant initialement dans un état d'équilibre stable et que l'on met hors d'équilibre par une action extérieure. Il ne peut être appliqué aux transformations amenant le système dans un état plus stable, les explosions par exemple. Le principe de Le Chatelier-Braun est en fait une généralisation de la *loi* électrodynamique bien connue *de Lenz* (1804-1865) concernant le sens des courants induits. Le principe de Le Chatelier-Braun s'énonce comme suit :

Tout système se trouvant dans un état d'équilibre stable et mis hors d'équilibre par une action extérieure ou par une transformation primaire sera le siège d'une transformation qui évoluera dans le sens ten-

dant à éliminer les changements produits dans le système par l'action extérieure ou la transformation primaire.

Le Chatelier et Braun ont utilisé surtout la méthode inductive en examinant un grand nombre de transformations qu'ils considéraient comme des cas particuliers du principe général qu'ils formulaient. Leur énoncé du principe fut tellement imprécis que son application à des cas concrets ne permettait pas d'obtenir des conclusions univoques. On peut lever cette indétermination et aboutir à des formules mathématiques exactes exprimant le principe de Le Chatelier-Braun en utilisant les critères de la stabilité de l'équilibre thermodynamique que nous avons formulés au paragraphe précédent.

2. Les résultats auxquels nous aboutirons dans ce qui suit sont fondés sur l'idée que la stabilité de l'équilibre d'un système s'exprime par la condition du *minimum* ou du *maximum* d'une fonction d'état que nous noterons f. Ces résultats sont applicables aussi bien aux problèmes de la thermodynamique qu'aux problèmes de mécanique et d'électrodynamique où la stabilité de l'équilibre est également liée au minimum et au maximum de certaines fonctions. Dans tous les cas envisageables, on peut utiliser soit la condition du minimum, soit la condition du maximum. En effet, si dans l'état d'équilibre la fonction f est maximale, on peut toujours prendre la fonction $-f$ qui sera minimale. Convenons de choisir une fonction f telle qu'à l'équilibre elle soit *minimale*. La fonction f doit dépendre des paramètres intérieurs définissant l'état du système. Une partie de ces paramètres peut être fixée, autrement dit ces paramètres doivent être invariables, les autres paramètres pouvant varier par suite d'actions extérieures. Nous appellerons ces derniers paramètres *libres* et nous les noterons $x, y, z, \ldots$ La fonction f peut être, par exemple, la quantité Z définie par (48.6). Si le système étudié est physiquement homogène et isotrope, il n'y aura que deux paramètres libres, par exemple S et V. Mais si le système n'est pas homogène, son énergie interne U peut dépendre non seulement de S et de V, mais d'autres paramètres encore. Si, par exemple, le système est constitué par deux phases, un liquide et sa vapeur par exemple, il y aura trois paramètres libres, le troisième étant la masse de la vapeur ou la masse du liquide.

3. Fixons tous les paramètres libres du système à l'exception des deux paramètres x et y qui seront libres de varier. La fonction f pourra être considérée comme dépendant de deux variables x et y. Il est bien évident qu'à l'état d'équilibre la fonction f sera minimale tout comme la fonction $f(x, y, z, \ldots)$ de tous les paramètres libres. Il s'ensuit qu'à l'équilibre ses dérivées partielles du premier ordre doivent être nulles. En les notant $X(x, y)$ et $Y(x, y)$ nous écrirons pour l'état d'équilibre

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \equiv X(x, y) = 0,$$
$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \equiv Y(x, y) = 0. \tag{51.1}$$

Les quantités X et Y assument le rôle des *forces généralisées* agissant dans le système. En vertu de la propriété des dérivées partielles, on a la relation

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y, \tag{51.2}$$

quelles que soient les valeurs de x et de y.

4. Les relations (51.1) sont les *conditions d'équilibre nécessaires.* Mais même si elles sont remplies, l'équilibre peut aussi être instable, car elles sont vérifiées également au point de maximum. *La condition de stabilité est le minimum de la fonction f.* Par conséquent au point d'équilibre la différentielle seconde

$$d^2f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}dx^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y}dx\,dy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}dy^2 =$$

$$= \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y dx^2 + 2\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x dx\,dy + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x dy^2$$

doit être positive, quels que soient les accroissements infiniment petits de dx et dy. Pour cela au point d'équilibre on doit avoir

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \tag{51.3}$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0, \tag{51.4}$$

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \geqslant 0.$$

Ces trois conditions ne sont pas indépendantes. Chacune des deux premières conditions découle de l'autre et de la troisième. Compte tenu de (51.2) la dernière de ces trois conditions peut s'écrire sous une forme plus symétrique :

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \geqslant 0.$$

En divisant les deux membres de cette inégalité par la quantité essentiellement positive $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y$ et en développant ensuite le déterminant, on obtient

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \geqslant 0.$$

La force généralisée X est une fonction des paramètres x et y, i.e. il existe une relation fonctionnelle entre X, x et y. C'est pourquoi on peut appliquer à ces derniers l'identité (8.9) qui donne

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X,$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{X=0} \geqslant 0. \tag{51.5}$$

Dans le premier membre figure la dérivée partielle de la grandeur Y par rapport à y pour $X = \text{const}$ (plus exactement pour $X = 0$ puisqu'il s'agit du point d'équilibre). En effet, si on considère Y d'abord comme une fonction de x, y, puis comme une fonction de X, y, on peut écrire

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_y dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X dy.$$

En posant X = const, $dX = 0$ et en divisant les deux membres par dy on obtient l'identité

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X=\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x+\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X. \qquad (51.6)$$

Il s'ensuit que la troisième condition s'écrit

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{X=0}\geqslant 0. \qquad (51.7)$$

On trouve de même

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0}\geqslant 0. \qquad (51.8)$$

5. Comparons maintenant les dérivées (51.7) et (51.8) aux dérivées (51.4) et (51.3). En portant la valeur de la dérivée $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X$ donnée par (51.5) dans (51.6), on obtient

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X=\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x-\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x,$$

ou d'après (51.2)

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X=\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x-\frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y}.$$

Etant une quantité au carré le numérateur du deuxième terme du second membre ne peut être négatif. Le dénominateur de ce même terme est essentiellement positif en vertu de (51.3). Par suite cette fraction ne peut être négative, ce qui implique l'inégalité

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{X=0}\leqslant\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x. \qquad (51.9)$$

On trouve de même

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0}\leqslant\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y. \qquad (51.10)$$

6. Utilisons les inégalités (51.3), (51.4), (51.7) et (51.8) pour établir plusieurs relations servant à comparer les signes des grandeurs physiques dans un état d'équilibre stable. Partons de la relation de réciprocité (51.2). La quantité X est fonction de x et y. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de concrétiser les variables indépendantes, car il nous suffit de savoir qu'il existe une relation fonctionnelle entre X, x et y, puisqu'alors se trouve vérifiée l'identité

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x=-\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X.$$

Des quatre quantités X, Y, x, y, deux seulement sont des variables indépendantes. Si pendant la transformation on maintient constante la quantité X, parmi les trois quantités restantes Y, x, y une seule peut varier de façon indépendante. Posons que Y est une variable indépendante. En appliquant la règle de dérivation de la fonction de fonction, nous écrirons

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X=\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X.$$

Nous obtenons alors

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x=-\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X=-\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X,$$

et de façon analogue

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y=-\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y=-\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y.$$

Les dérivées $\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x$ et $\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$ sont de même signe, car en vertu de (51.2) elles sont égales. Nous avons démontré plus haut que dans un état d'équilibre stable les dérivées $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y$, $\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x$, $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y$, $\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X$ sont essentiellement positives. En définitive on aboutit à un résultat que nous appellerons *règle des signes* *).

Dans le cas d'un équilibre stable, il y a coïncidence des signes des six dérivées suivantes:

$$\begin{matrix}\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x, & -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{X=0}, & -\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X, \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y, & -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{Y=0}, & -\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y.\end{matrix} \qquad (51.11)$$

7. Le théorème que nous venons de démontrer est en rapport direct avec le principe de Le Chatelier-Braun. Supposons que l'état d'équilibre du système ait été rompu et que de ce fait le paramètre x ait reçu un accroissement infiniment petit $\Delta_1 x$, le paramètre y n'ayant pas varié. La force généralisée variera d'une quantité

$$\Delta Y=\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \Delta_1 x.$$

Mais à proximité de l'état d'équilibre, une variation de Y d'une quantité ΔY entraîne la variation du paramètre x d'une quantité

$$\Delta_2 x=\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0}\Delta Y=\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0}\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \Delta_1 x.$$

D'après la règle des signes, les signes des dérivées $\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$ et $\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0}$ sont opposés et par suite sont opposés les signes des accroissements infiniment petits $\Delta_1 x$ et $\Delta_2 x$. Ainsi la variation du paramètre x provoque des transformations qui s'opposent à cette variation de x. C'est ce qu'implique le principe de Le Chatelier-Braun.

Les inégalités (51.9) et (51.10), conjointement avec la condition de positivité des dérivées qui y figurent, peuvent être interprétées comme exprimant le principe de Le Chatelier-Braun. Considérons pour cela une rupture de l'équilibre telle que le paramètre x prenne un accroissement infiniment petit Δx, le paramètre y restant constant. La force généralisée X subit alors un accroissement

$$\Delta_1 X=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

Cette variation de X détruit en général la condition d'équilibre $Y=0$. Pour que cette condition soit respectée, l'accroissement de la force généralisée X

*) Cette règle se présente comme une inégalité puisque la coïncidence des signes de a et de b peut s'exprimer par l'inégalité $a/b>0$.

correspondant au même Δx devrait être égal à

$$\Delta_2 X = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x.$$

Or d'après (51.10) cet accroissement est en valeur absolue plus petit que $\Delta_1 X$. Par suite, pour assurer le rétablissement de l'équilibre, le système doit être le siège de transformations s'opposant à la croissance en valeur absolue de Δx.

8. Appliquons maintenant les résultats obtenus aux problèmes de la thermodynamique. Commençons par concrétiser la forme de la fonction potentielle f en ne considérant que des corps physiquement homogènes et isotropes. Une fonction potentielle convenable serait la fonction $Z = U - T_0 S + P_0 V$ où T_0 et P_0 sont la température et la pression du milieu ambiant. Cette fonction est minimale au point d'équilibre et contient deux paramètres libres tels que l'entropie S et le volume V du système. Les autres fonctions U, I, F, Φ, Y ne conviennent pas à nos besoins, car elles ne renferment pas le nombre exigé de paramètres libres. Par exemple, la condition d'équilibre exprimée au moyen de la fonction potentielle $U(S, V)$ implique le minimum de cette fonction pour S et V constants. Or si S et V sont fixés, la fonction U ne dispose d'aucun paramètre libre. Il en est de même des fonctions I, F, Φ. La fonction $Y = U - T_0 S$ ne contient qu'un seul paramètre libre. On utilisera ces différentes fonctions lorsque le nombre de paramètres définissant l'état interne du système sera supérieur à deux.

Comme « corps étudié » on peut prendre une petite partie du corps constituant le système. La partie restante jouera alors le rôle de milieu ambiant.

Si nous posons $f = Z(S, V)$, les coordonnées généralisées sont $x = S$, $y = V$ et les forces généralisées sont

$$X = \left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_0,$$

$$Y = \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + P_0,$$

ou en vertu de (45.9)

$$X = T - T_0, \quad Y = P_0 - P. \tag{51.12}$$

Les conditions d'équilibre nécessaires (51.1) imposent que $T - T_0 = 0$ et $P - P_0 = 0$. *A l'équilibre la température et la pression du corps étudié sont égales à la température et à la pression du milieu ambiant.*

Les inégalités (51.3), (51.4), (51.7) et (51.8) se réduisent à

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0, \tag{51.13}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{51.14}$$

La signification physique de ces deux dernières inégalités est évidente. Elles montrent que *le volume du corps diminue lorsqu'on augmente la pression dans des conditions adiabatiques ou isothermes.* Les deux premières inégalités s'interprètent aussi simplement. Pour une transformation quasi statique $\delta Q = T\,dS$. Par conséquent ces inégalités peuvent s'écrire

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P > 0,$$

ou

$$C_V > 0, \tag{51.15}$$

$$C_P > 0. \tag{51.16}$$

Les inégalités (51.9) et (51.10) s'écrivent maintenant

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leqslant -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \tag{51.17}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \leqslant \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V,$$

ou bien

$$C_P \geqslant C_V. \tag{51.18}$$

En ce qui concerne les gaz parfaits cette dernière inégalité se trouve vérifiée parce qu'à l'échauffement sous pression constante le gaz se dilate et une partie de la chaleur reçue est utilisée pour le travail contre la pression extérieure. Cette explication n'est pas valable pour les corps dont le volume diminue à l'échauffement, comme cela se produit pour l'eau entre 0 et 4 °C. Comme l'inégalité (51.18) est vérifiée dans les deux cas, on en conclut que lors d'un échauffement sous pression constante le travail dépensé contre les forces moléculaires doit être plus grand que lorsque l'échauffement a lieu à volume constant.

9. Les inégalités (51.13) à (51.18) représentent les conditions nécessaires de la stabilité de l'équilibre thermodynamique. Supposons, par exemple, qu'une seule ou les deux conditions (51.13) et (51.14) ne sont pas vérifiées pour un corps physiquement homogène et isotrope. Enfermons ce corps dans un cylindre muni d'un piston mobile et plaçons dessus un poids afin de créer une pression extérieure constante P_0. A l'équilibre cette pression sera compensée par la pression intérieure P: $P = P_0$. Plaçons ce système dans un thermostat de température constante ou bien dans une enceinte adiabatique. Supposons que le piston s'est légèrement déplacé vers le haut et qu'en conséquence le volume V du corps s'est accru d'une petite quantité. Comme par hypothèse $\partial P/\partial V > 0$, la pression intérieure P devrait alors augmenter, ce qui ferait apparaître une différence de pression $P - P_0$. L'apparition de cette différence de pression devrait provoquer un nouveau déplacement du piston vers le haut et donc un nouvel accroissement de la différence de pression $P - P_0$. En conséquence le piston devrait remonter avec une accélération toujours plus grande. En raisonnant de façon analogue on arriverait à conclure que le déplacement du piston vers le bas ferait également apparaître une différence de pression qui provoquerait une compression de la substance jusqu'à ce que la condition $\partial P/\partial V > 0$ cesse d'être vérifiée. Il ne peut donc exister d'états d'équilibre ne vérifiant pas les conditions (51.13) et (51.14); de tels états seraient absolument instables. La situation est toute autre lorsque $\partial P/\partial V < 0$, cas qui se présente réellement. Tout déplacement du piston par rapport à la position d'équilibre fera apparaître une différence de pression qui s'opposera au déplacement. C'est une illustration confirmant le principe de Le Chatelier-Braun.

10. Voyons maintenant ce qui se produirait si les chaleurs massiques C_V et C_P étaient négatives. Plaçons une substance jouissant de cette propriété dans une enceinte conductrice de chaleur entourée d'un milieu dont la température T_0 est maintenue constante. L'enceinte doit être ou bien absolument rigide pour assurer la constance du volume du corps, ou bien parfaitement élastique et n'opposant aucune résistance à la dilatation ou à la compression du corps. Dans ce dernier cas la pression du milieu ambiant doit être constante. A l'équilibre la température T du corps doit être égale à la température T_0 du milieu ambiant. Supposons que pour une raison quelconque la température du corps a légèrement baissé. Comme la chaleur s'écoule toujours spontanément du corps le plus chaud vers le corps le plus froid, une partie δQ de la chaleur du milieu sera fournie au corps étudié. La température de ce dernier variera de dT. Comme par hypothès

$\delta Q/dT$ est une quantité négative, dT doit être négatif, ce qui implique que la température du corps devrait s'abaisser encore plus. Un nouvel écoulement de chaleur du milieu au corps devrait alors se produire et la température du corps s'abaisserait encore. Ainsi la température du corps ne ferait que baisser indéfiniment. En raisonnant de la même façon on serait amené à conclure que toute élévation accidentelle de la température du corps entraînerait son échauffement illimité. Par conséquent si les chaleurs massiques C_V et C_P étaient négatives, aucun équilibre thermique stable entre les corps et le milieu environnant ne serait possible. Par contre, lorsqu'elles sont positives, comme il en est réellement, toute variation de la température du corps fait apparaître des écoulements de chaleur qui effacent les différences de température et rétablissent l'équilibre. C'est ce qu'implique le principe de Le Chatelier-Braun.

11. Il nous reste à appliquer la règle des signes à nos considérations. Compte tenu de cette règle, la série des dérivées (51.11) se transforme en

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Ces quantités peuvent être positives ou négatives, mais toutes doivent être de même signe. Compte tenu des relations de Maxwell (45.15) à (45.18) on peut associer à ces six dérivées encore deux autres:

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad \text{et} \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

qui doivent être de même signe que les six autres.

Remarquant que pour les transformations réversibles $\delta Q = T\,dS$, la règle des signes, appliquée à des corps physiquement homogènes, se laisse formuler de la façon suivante.

Les huit quantités

$$\begin{matrix} -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S, \\ \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T, & -\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_T, & \left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_V, & \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_P \end{matrix} \tag{51.19}$$

sont toujours de même signe.

Le fait que les dérivées $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ sont de même signe s'interprète de la façon suivante. *Si le coefficient de dilatation thermique du corps est positif, sa température doit augmenter lors de sa compression adiabatique. Si ce coefficient est négatif, la température du corps doit s'abaisser lors d'une compression adiabatique.*

De même *si le coefficient thermique de la pression est positif* $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V > 0$, *la température du corps doit s'abaisser lors d'une dilatation adiabatique et augmenter lors d'une compression adiabatique.*

Les quantités $\left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T$ et $\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_T$ sont appelées *chaleurs latentes de variation de volume et de variation de pression. Ces quantités sont toujours de signes contraires.* La signification physique des quantités $\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_V$ et $\left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_P$ est évidente, mais elles n'ont pas reçu de dénominations spéciales. Leurs signes sont toujours les mêmes.

12. Citons encore un phénomène curieux qui avait été théoriquement prédit par W. Thomson et expérimentalement confirmé par Joule. Joule avait observé qu'un cordon de caoutchouc s'échauffe si on l'allonge rapidement (donc adiaba-

tiquement). Thomson en avait conclu que si on échauffe ce cordon sous tension constante, sa longueur devait diminuer. Ce résultat fut expérimentalement confirmé par Joule.

La théorie de cet effet est implicitement incluse dans les considérations générales développées dans ce paragraphe. Le travail élémentaire accompagnant la dilatation du cordon est $\delta A = -\tau\, dl$. La longueur l du cordon remplace le volume V et la tension τ changée de signe remplace la pression. Il s'ensuit qu'à la place de la fonction $Z = U - T_0S + P_0V$ on doit utiliser la fonction $U - T_0S - \tau_0 l$. En vertu de la règle des signes les huit dérivées

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S, \quad -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau, \quad -\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_S,$$

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial l}\right)_T, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial \tau}\right)_T, \quad -\left(\frac{\delta Q}{\partial \tau}\right)_l, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial l}\right)_\tau$$

doivent être toutes de même signe. Les expériences de Joule montrent que la dérivée $\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S$ est positive. Il s'ensuit que pour le caoutchouc on doit avoir $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau < 0$. Or cela signifie que si la tension τ est maintenue constante, la longueur l du cordon en caoutchouc doit diminuer à l'échauffement. La plupart des corps se dilatent généralement à l'échauffement. Ils doivent donc se refroidir lors d'une extension adiabatique.

Notons que Lébédev (1866-1912) avait établi par l'expérience que le coefficient de dilatation volumétrique du caoutchouc tendu est positif. Il s'ensuit que les dimensions transversales d'un cordon de caoutchouc sous tension doivent augmenter lorsqu'on l'échauffe. Le caoutchouc sous tension se comporte donc comme un corps anisotrope. Son coefficient de dilatation linéaire suivant la direction d'application de la tension est négatif, et il est positif suivant une direction perpendiculaire.

CHAPITRE IV

LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE

§ 52. L'équation de la chaleur

1. Dans ce chapitre nous donnerons certains éléments de la *théorie mathématique de la chaleur* dont les fondements avaient été établis par le mathématicien français Fourier (1768-1830) au début du XIXe siècle. Il est tout naturel que Fourier se soit appuyé sur la théorie du phlogistique qui à l'époque s'évertuait à expliquer tous les phénomènes thermiques. Nous savons que cette théorie est erronée, mais nous avons vu (cf. § 16) que si le volume du système ou la pression sont maintenus constants, les phénomènes évoluent comme si la chaleur était une substance pouvant se déplacer dans l'espace mais ne pouvant être ni créée ni détruite. Si le volume du système est constant, on doit identifier la quantité de chaleur à l'énergie interne du système et si c'est la pression qui est constante, on l'identifie à l'enthalpie. Dans les deux cas les fondements mathématiques de la théorie de Fourier sont corrects, bien que les conceptions physiques sur lesquelles s'appuyait Fourier n'aient rien de commun avec les conceptions physiques modernes.

Dans ce qui suit nous supposerons que les transferts de chaleur sont assurés exclusivement par des échanges de chaleur satisfaisant à certaines conditions. 1. Absence de courants de convection ; dans les corps solides cette condition est toujours satisfaite ; dans les liquides et les gaz on doit veiller à les éliminer, par exemple en les chauffant par le haut. 2. Les pertes de chaleur par rayonnement doivent être négligeables. 3. Le volume du système doit rester constant afin que pendant les échanges de chaleur il ne se produise aucun déplacement de matière. On ne considérera que des problèmes unidimensionnels où la température du corps ne dépend que du temps et d'une seule coordonnée spatiale.

2. Dans la théorie mathématique de la chaleur la propagation de la chaleur est assimilée à un écoulement de fluide. *On appelle densité de flux thermique le vecteur $\boldsymbol{j}$ dont la direction et le sens coïncident avec la direction et le sens de la propagation de chaleur et dont le module est égal à la quantité de chaleur traversant par seconde une aire de un centimètre carré, perpendiculaire à la direction du flux thermique.* Nous allons établir l'équation différentielle de la propagation unidimensionnelle de la chaleur correspondant à la définition du vecteur $\boldsymbol{j}$.

Soit un milieu illimité où la chaleur se propage dans une direction parallèle à l'axe X. Dans le cas général les propriétés du milieu peuvent être variables le long de cette même direction. De plus elles peuvent varier au cours du temps. Par suite il convient de considérer la densité de flux thermique j comme une fonction de la coordonnée x et du temps t: $j = j(x, t)$. Délimitons en pensée dans le milieu un prisme ou un cylindre infiniment long dont les génératrices

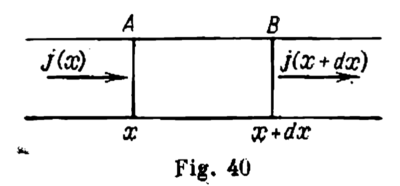


Fig. 40

sont parallèles à l'axe X et considérons un élément infiniment petit AB de ce cylindre, de longueur dx (fig. 40). Notons S l'aire de la section droite du cylindre. La quantité de chaleur qui entre par la base A de coordonnée x dans le cylindre AB au cours du temps dt est égale à $j(x)\,S\,dt$. La quantité de chaleur qui sort dans le même temps par la base B du cylindre est égale à $j(x + dx)\,S\,dt$. En supposant qu'aucune quantité de chaleur ne peut entrer par la paroi latérale du cylindre, la quantité de chaleur totale pénétrant dans l'élément AB du cylindre au cours du temps dt est

$$[j(x) - j(x+dx)]\,S\,dt = -\frac{\partial j}{\partial x}\,S\,dx\,dt.$$

Cette même quantité de chaleur se laisse représenter par $dM \cdot c_v\,dT$, où $dM = \rho S\,dx$ est la masse du cylindre AB, c_v est la chaleur massique et dT l'élévation de température. En égalisant ces deux expressions, on obtient après simplification

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \qquad (52.1)$$

3. Etablissons une relation entre la densité de flux de chaleur et la température T du milieu. L'expérience montre qu'un flux thermique ne se propage que si la température du milieu varie d'un point à l'autre. La chaleur se propage toujours dans le sens des températures décroissantes. Le cas le plus simple est celui d'une plaque homogène et infiniment longue d'épaisseur l. Si d'un côté de la plaque la température est T_1 et de l'autre la température est T_2, avec $T_1 > T_2$, l'expérience montre que *le flux thermique est proportionnel à la différence de température* $T_1 - T_2$ *et inversement proportionnel à l'épaisseur* l *de la plaque.* Ce résultat s'exprime par l'équation

$$j = \varkappa \frac{T_1 - T_2}{l}, \qquad (52.2)$$

où $\varkappa$ est une constante positive dont la valeur ne dépend que de la nature du matériau de la plaque et de son état physique. Cette constante s'appelle *coefficient de conductibilité thermique.*

Supposons la plaque infiniment mince. Si l'axe X est dirigé dans le sens des températures décroissantes, on a $l = dx$, $T_1 = T(x)$, $T_2 = T(x + dx)$,

$$\frac{T_2 - T_1}{l} = \frac{T(x+dx) - T(x)}{dx} = \frac{\partial T}{\partial x}$$

et la formule (52.1) peut s'écrire

$$j = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{52.3}$$

Cette expression restera correcte si l'axe X est dirigé dans le sens des températures croissantes puisqu'alors $l = -dx$, $T_1 = T(x + dx)$, $T_2 = T(x)$. Elle est également vérifiée dans le cas général d'un milieu non homogène à répartition arbitraire de la température, que ce soit en milieu stratifié ou en milieu dont les propriétés et la température sont des fonctions des trois coordonnées spatiales x, y, z. Il suffit alors d'orienter au point considéré de l'espace l'axe X dans le sens de la variation maximale de température (croissante ou décroissante) et de considérer une couche infiniment mince normale à l'axe X. On admettra que cette couche est homogène et on lui appliquera la formule (52.3). Dans ce dernier cas le coefficient de conductibilité thermique $\varkappa$ sera fonction des trois coordonnées spatiales x, y, z. Dans le problème unidimensionnel en question il ne dépend que de la seule coordonnée x: $\varkappa = \varkappa(x)$.

En portant (52.3) dans (52.1) on obtient

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\right). \tag{52.4}$$

C'est l'*équation de la chaleur.* Dans le cas particulier d'un milieu homogène dont le coefficient $\varkappa$ ne dépend pas de la température, cette dernière équation s'écrira

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \tag{52.5}$$

ou

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \tag{52.6}$$

avec

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho c_v}. \tag{52.7}$$

Le milieu peut contenir des *sources de chaleur.* De la chaleur peut être produite, par exemple, par passage d'un courant électrique ou par désintégration radioactive. Dans ce qui précède nous n'avons pas envisagé l'existence de ces sources de chaleur. Pour en tenir

compte introduisons la grandeur q égale à la quantité de chaleur fournie par la source par seconde à l'unité de volume du milieu. A la place de (52.1) on doit écrire alors

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + q. \tag{52.8}$$

Les autres équations doivent être modifiées en conséquence.

4. Dans le cas général où les propriétés et la température du milieu dépendent des trois coordonnées spatiales x, y, z, l'équation de la chaleur exprimant le bilan de la chaleur répartie dans le corps est de la forme

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}\right) + q. \tag{52.9}$$

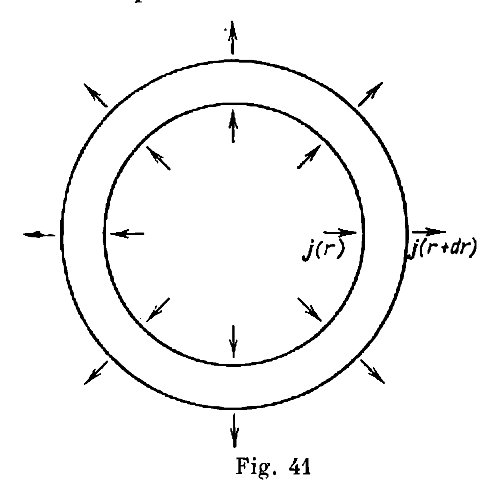


Fig. 41

La résolution analytique de cette équation n'est possible que dans les cas les plus simples dont les plus importants sont ceux où le milieu et la répartition de température dans celui-ci présentent une *symétrie sphérique ou cylindrique*. Nous nous limiterons à considérer ces deux cas seulement. Il est commode d'utiliser dans ces cas des *systèmes de coordonnées sphériques ou cylindriques.*

Commençons par le cas d'une symétrie sphérique. Le vecteur de la densité de flux thermique j est dirigé suivant le rayon et sa grandeur dépend du temps t et de la distance r. Décrivons autour du centre de symétrie deux sphères concentriques de rayon r et $r + dr$ (fig. 41). La quantité de chaleur qui entre dans l'espace compris entre ces sphères à travers la surface intérieure durant le temps dt est égale à $j(r) \cdot 4\pi r^2\, dt$. La quantité de chaleur qui en sort au cours du même temps à travers la surface extérieure est $j(r+dr) \times \times 4\pi (r+dr)^2\, dt$. Pour mieux montrer qu'il s'agit de la même fonction jr^2 mais correspondant à deux valeurs de la variable r et $r + dr$, on écrira les expressions ci-dessus sous la forme $4\pi (jr^2)_r\, dt$ et $4\pi (jr^2)_{r+dr}\, dt$. Leur différence égale à

$$4\pi [(jr^2)_r - (jr^2)_{r+dr}]\, dt = -4\pi \frac{\partial}{\partial r}(r^2 j)\, dr\, dt$$

représente la quantité de chaleur qui s'écoule du milieu ambiant au cours du temps dt dans la couche sphérique considérée. S'il y a

des sources de chaleur on devra ajouter la quantité de chaleur

$$4\pi\, qr^2\, dr\, dt$$

fournie par les sources. La variation de la quantité de chaleur contenue dans la couche peut être représentée sous la forme $\rho \cdot 4\pi r^2\, dr \cdot c_v dT$. L'équation du bilan de chaleur s'écrira par conséquent

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 j) + q. \tag{52.10}$$

A la place de (52.3) on écrira $j = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial r}$, de sorte que

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\varkappa r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) + q. \tag{52.11}$$

Dans le cas d'une symétrie cylindrique des considérations analogues conduisent aux équations suivantes:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rj) + q, \tag{52.12}$$

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\varkappa r \frac{\partial T}{\partial r}\right) + q, \tag{52.13}$$

où r désigne la distance jusqu'à l'axe de symétrie.

5. On doit adjoindre à l'équation de la chaleur une relation générale qui doit être vérifiée à la frontière de séparation de deux

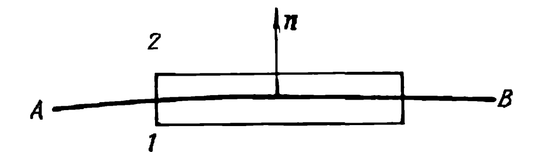


Fig. 42

milieux arbitraires. Cette *condition aux limites* consiste à imposer que de part et d'autre de la frontière les composantes normales du vecteur $\boldsymbol{j}$ sont égales. Notons AB la frontière entre les deux milieux et $\boldsymbol{n}$ le vecteur unitaire de la normale à cette frontière orientée dans le sens allant du milieu 1 au milieu 2 (fig. 42). Découpons en pensée un cylindre infiniment petit dont les génératrices sont normales à la frontière et dont les bases se trouvent de part et d'autre de celle-ci. La hauteur h de ce cylindre doit être un infiniment petit d'ordre supérieur par rapport aux dimensions linéaires des bases afin de pouvoir négliger le flux thermique à travers la surface latérale du cylindre. En notant S l'aire de la base, la quantité de chaleur qui entre par seconde dans le cylindre sera égale à

$$[j_n^{(1)} - j_n^{(2)}]\, S.$$

Or cette quantité, tout comme la quantité de chaleur contenue dans le cylindre, doit être proportionnelle à son volume Sh, i.e. pour

$h \to 0$ elle doit s'annuler. Ainsi, à la limite lorsque les deux bases du cylindre se confondent sur la frontière AB, on doit avoir

$$j_n^{(1)} = j_n^{(2)}. \tag{52.14}$$

Cela signifie que *sur toute surface de séparation de deux milieux la composante normale du vecteur flux thermique est continue.* Cette démonstration implique que sur la surface de séparation il n'y a pas de sources de chaleur dont la densité superficielle serait finie. S'il en existe la composante normale du vecteur j peut présenter une discontinuité.

§ 53. Problèmes stationnaires simples sur la conductibilité thermique

Tous les problèmes de conductibilité thermique peuvent être classés en problèmes *stationnaires* et en problèmes *non stationnaires. Les problèmes stationnaires correspondent au cas où la température T ne dépend plus du temps* et n'est fonction que des coordonnées spatiales. On a donc $\partial T/\partial t = 0$. Dans les problèmes unidimensionnels la température ne dépend que d'une seule coordonnée spatiale et il n'est donc pas utile de conserver la notation des dérivées partielles. Etudions quelques problèmes simples stationnaires et unidimensionnels.

1. Distribution stationnaire de la température dans une plaque infinie à faces parallèles. Soit une plaque infinie d'épaisseur l dont les faces sont maintenues à des températures constantes T_1 et T_2. Trouver la distribution de la température T dans cette plaque. Orientons l'axe X suivant une direction perpendiculaire aux faces de la plaque et plaçons l'origine des coordonnées sur la face 1. Puisque le coefficient de conductibilité thermique $\varkappa$ peut être fonction de la coordonnée x, l'équation (52.4) s'écrira

$$\frac{d}{dx}\left(\varkappa \frac{dT}{dx}\right) = 0.$$

Il s'ensuit que $\varkappa\, dT/dx = \text{const}$, ce qui d'après (52.3) donne $j = \text{const}$. La constance de la densité du flux thermique sera vérifiée, que la plaque soit homogène ou non. Supposons la *plaque homogène.* Le coefficient $\varkappa$ est alors constant et par suite $dT/dx = \text{const}$. En notant A la constante on obtient après intégration

$$T = Ax + B,$$

où B est la deuxième constante d'intégration. La température varie linéairement avec x suivant l'épaisseur de la plaque. Les valeurs des constantes A et B sont absolument indépendantes de $\varkappa$ et sont déterminées par les conditions aux limites. Pour $x = 0$ on doit avoir

$T = T_1$ et pour $x = l$, $T = T_2$. On a donc le système d'équations

$$T_1 = B, \quad T_2 = Al + B.$$

On en tire les constantes A et B, et de là la distribution de la température à l'intérieur de la plaque:

$$T = \frac{T_2 - T_1}{l} x + T_1. \qquad (53.1)$$

2. Distribution stationnaire de la température entre deux sphères concentriques. Notons r_1 le rayon de la sphère intérieure et r_2 le rayon de la sphère extérieure. L'espace entre les sphères est rempli d'un milieu dont le coefficient de conductibilité thermique peut dépendre de r. Il résulte de (52.11) qu'en l'absence de sources de chaleur dans le milieu la distribution de la température est donnée par l'équation

$$\frac{d}{dr}\left(\varkappa r^2 \frac{dT}{dr}\right) = 0.$$

On en tire $\varkappa r^2\, dT/dr =$ const. Ainsi *la densité de flux thermique $j = -\varkappa\, dT/dr$ varie en raison inverse du carré de la distance r.* C'est un résultat correct puisque le flux thermique à travers une sphère de rayon r est égal à $4\pi r^2 j$ et ce flux doit être le même pour toutes les sphères concentriques. Supposons maintenant que le milieu compris entre les sphères est *homogène.* Le coefficient $\varkappa$ est alors constant et par suite $r^2\, dT/dr =$ const. En notant $-A$ la constante, nous avons $dT/dr = -A/r^2$ et après intégration

$$T = \frac{A}{r} + B.$$

On détermine les constantes d'intégration A et B à partir des valeurs de la température T aux frontières de la couche sphérique, ce qui conduit au système d'équations

$$T_1 = \frac{A}{r_1} + B, \qquad T_2 = \frac{A}{r_2} + B.$$

On en déduit les valeurs de A et B et de là la distribution de température entre les sphères:

$$T = \frac{r_2 T_2 - r_1 T_1}{r_2 - r_1} + \frac{r_1 r_2 (T_1 - T_2)}{r_2 - r_1}\,\frac{1}{r}. \qquad (53.2)$$

3. Distribution stationnaire de la température entre deux cylindres concentriques infiniment longs. Notons r_1 le rayon du cylindre intérieur et r_2 le rayon du cylindre extérieur. Les températures T_1 et T_2 des cylindres sont maintenues constantes. On détermine la distribution stationnaire de la température dans l'espace compris entre les deux cylindres de la même façon que précédemment. Si le milieu remplissant l'espace entre les cylindres est *homogène*, on

obtient

$$T = \frac{T_1 \ln r_2 - T_2 \ln r_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} + \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \ln r. \qquad (53.3)$$

PROBLÈMES

1. Une sphère d'uranium de rayon $R = 10$ cm placée dans un bac d'eau est irradiée par un flux uniforme de neutrons. Par suite de la fission des noyaux d'uranium, il se produit dans la sphère une libération d'énergie $q = 100$ W/cm³. La température de l'eau $T = 373$ K, la conductibilité thermique de l'uranium $\varkappa = 400$ W/(m·K·s). Déterminer la distribution stationnaire de la température dans la sphère ainsi que la température en son centre.

Solution. En régime permanent $\partial T/\partial t = 0$. Après une première intégration de l'équation (52.11) (q = const) on obtient

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{q}{3\varkappa} r + \frac{C}{r^2}.$$

La constante d'intégration C doit être égale à zéro, sinon au centre de la sphère la dérivée dT/dr serait infinie. En intégrant encore une fois on obtient avec la condition aux limites $T = T_0$ pour $r = R$

$$T = T_0 + \frac{q}{6\varkappa}(R^2 - r^2).$$

La température au centre de la sphère est égale à

$$T_C = T_0 + \frac{qR^2}{6\varkappa} = 790 \text{ K}.$$

2. Un fil cylindrique homogène non isolé est parcouru par un courant électrique continu. Calculer la distribution stationnaire de la température à l'intérieur du fil sachant que sa surface est maintenue à la température constante T_0.

Réponse. $T = T_0 + \frac{I^2 \rho}{4\pi^2 R^4 \varkappa}(R^2 - r^2)$, où I est l'intensité de courant, ρ la résistivité électrique du fil, R le rayon du fil et r la distance jusqu'à son axe. Toutes les grandeurs sont exprimées dans le système d'unités C.G.S.

§ 54. Problèmes non stationnaires. Théorème d'unicité

1. Supposons que le milieu dans lequel se propage la chaleur est *homogène*, autrement dit que ses paramètres $\varkappa$, ρ, c_v ne dépendent pas des coordonnées. Nous admettons aussi que ces paramètres ne dépendent ni du temps ni de la température du milieu, ce qui revient à dire qu'ils sont *constants*. Lorsque la température T dépend du temps et d'une seule coordonnée spatiale x et que le milieu comporte des sources de chaleur, l'équation de la chaleur est de la forme (52.8) et s'écrit, compte tenu de (52.3)

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q(x, t). \qquad (54.1)$$

On suppose que la « densité de puissance » q des sources de chaleur est une fonction connue de la coordonnée et du temps. Néanmoins la

solution de (54.1) ne devient pas univoque tant qu'on n'a pas établi les *conditions initiales* et les *conditions aux limites*. Ces conditions sont les suivantes.

La condition initiale indique la distribution de la température dans le milieu à un instant donné que l'on prend pour origine du temps. On l'exprime par

$$T_{t=0} = f(x), \tag{54.2}$$

où $f(x)$ est une fonction connue de la coordonnée x. Les conditions aux limites indiquent la température à la frontière du milieu à tout instant. Dans le cas unidimensionnel le milieu se présente sous forme d'une plaque à faces parallèles $x = 0$ et $x = l$. Les conditions aux limites s'expriment alors par

$$\begin{aligned} T_{x=0} &= \varphi_1(t), \\ T_{x=l} &= \varphi_2(t), \end{aligned} \tag{54.3}$$

$\varphi_1(t)$ et $\varphi_2(t)$ étant des fonctions connues du temps.

2. L'unicité de la solution du problème aux limites formulé tient à ce que le coefficient χ est une quantité *essentiellement positive*. Pour démontrer que le problème ne peut avoir qu'une seule solution, nous allons supposer que l'équation (54.1) peut avoir deux solutions: $T_1(x, t)$ et $T_2(x, t)$ vérifiant la condition initiale (54.2) et les conditions aux limites (54.3). On a alors

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + q/\rho c, \quad \frac{\partial T_2}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + q/\rho c.$$

En soustrayant membre à membre et en introduisant la notation $\Theta = T_1 - T_2$ nous obtenons

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}, \tag{54.4}$$

ce qui signifie que la fonction $\Theta(x, t)$ vérifie l'équation de la chaleur en l'absence de sources de chaleur. Elle doit évidemment vérifier les conditions initiales et aux limites suivantes:

$$\Theta_{t=0} = 0 \text{ pour tous les } x, \tag{54.5}$$

$$\left.\begin{aligned} \Theta_{x=0} &= 0, \\ \Theta_{x=l} &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ pour tous les } t. \tag{54.6}$$

Considérons l'intégrale $I(t) = \int\limits_0^l \Theta^2 \, dx$. Il est bien évident qu'elle ne peut être négative, et compte tenu de (54.5) on doit avoir $I(0) = 0$. Calculons la dérivée de l'intégrale $I(t)$ par rapport au temps:

$$\frac{dI}{dt} = 2 \int\limits_0^l \Theta \frac{\partial \Theta}{\partial t} \, dx = 2\chi \int\limits_0^l \Theta \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} \, dx.$$

Une intégration par parties donne

$$\frac{dI}{dt} = 2\chi\Theta \left.\frac{\partial\Theta}{\partial x}\right|_0^l - 2\chi \int_0^l \left(\frac{\partial\Theta}{\partial x}\right)^2 dx.$$

Le premier terme du second membre doit être nul en vertu des conditions aux limites (54.6). Le second terme est négatif ou égal à zéro puisque $\chi > 0$. Ainsi $\frac{dI}{dt} \leqslant 0$. Avec le temps l'intégrale I devrait donc ou diminuer ou rester constante. Elle ne peut diminuer puisqu'on doit avoir $I(0) = 0$ et $I(t) \geqslant 0$. Il ne subsiste donc qu'une seule solution $dI/dt = 0$, i.e. $I(t) = \text{const} = I(0) = 0$. Or cela n'est possible que si $\Theta(x, t) \equiv 0$, donc si $T_1(x, t) \equiv T_2(x, t)$. Nous avons démontré ainsi l'unicité de la solution.

Le même raisonnement permet de démontrer que le théorème de l'unicité de la solution reste valable pour les problèmes présentant une symétrie sphérique ou cylindrique, ainsi qu'aux problèmes concernant des corps de forme arbitraire lorsque T dépend des trois coordonnées spatiales. Le procédé de démonstration reste le même, à la différence près qu'au lieu d'utiliser des intégrales simples on devra utiliser des intégrales de volume ou de surface. Nous nous abstiendrons de faire ici cette démonstration.

Si on arrive à trouver par un procédé quelconque la solution de l'équation de la chaleur vérifiant les conditions initiales et aux limites imposées, la mise en œuvre du théorème de l'unicité permet d'affirmer que cette solution est la solution cherchée. Nous donnerons au § 56 des exemples d'application de cette méthode.

3. Il existe des problèmes dont l'unicité de solution tient à d'autres causes. Considérons l'exemple suivant.

Deux corps 1 et 2 calorifugés ayant des températures différentes sont réunis par une tige uniforme conductrice de chaleur dont la surface latérale est également calorifugée. Les températures initiales des corps sont respectivement T_{10} et T_{20}. Calculer la loi de variation des températures de ces corps avec le temps.

Cet énoncé présente un caractère indéterminé. Pour lever les indéterminations, nous allons supposer tout d'abord que les conductibilités thermiques des deux corps sont très grandes (mathématiquement infiniment grandes). Dans ce cas l'égalisation de température entre les différentes parties du corps s'effectuera instantanément. On peut donc poser qu'à tout instant t les corps 1 et 2 possèdent des températures $T_1(t)$ et $T_2(t)$ bien déterminées. Cela ne suffit pas pour rendre le problème bien déterminé car on ne connaît pas encore le comportement de la tige. Le flux de chaleur à travers la section droite de la tige dépend de la distribution initiale de la température qui s'y établit. Si la température initiale de la tige était égale à T_{10}, à l'instant initial le flux de chaleur serait nul à travers la frontière de séparation d'avec le corps 1 et serait maximal à travers la surface de contact avec le corps 2. Si la température de la tige était intermédiaire entre T_{10} et T_{20}, le flux de chaleur initial serait variable tout le long de la tige. Si nous supposons que la capacité calorifique de la tige est négligeable par rapport aux capacités calorifiques C_1 et C_2 des deux corps, on peut affirmer qu'au bout d'un certain temps il s'établira dans la tige une chute de température uniforme telle que le flux de chaleur sera constant le long de la tige. Pendant ce même

intervalle de temps les températures des corps 1 et 2 ne varieront pratiquement pas du fait de leurs grandes capacités calorifiques. On peut donc ne pas tenir compte du processus d'établissement du flux de chaleur dans la tige et admettre que dès le début il est le même dans toutes les sections de la tige. Dans ces conditions le problème est mathématiquement déterminé en ce sens que ses données sont univoques. Posons pour fixer les idées que $T_1 > T_2$. Le flux de chaleur s'écoulant à travers la tige dans le sens allant du corps 1 au corps 2 est égal à

$$\varkappa S \frac{T_1 - T_2}{l},$$

S étant l'aire de la section droite de la tige et l sa longueur. Ce flux est numériquement égal au taux de diminution $-dQ_1/dt$ de la chaleur dans le corps 1 ou au taux d'accroissement $+dQ_2/dt$ de la chaleur dans le corps 2. Si on admet que les capacités calorifiques C_1 et C_2 sont constantes, on peut poser $Q_1 = C_1 T_1$ et $Q_2 = C_2 T_2$. Nous obtenons ainsi les équations

$$\begin{aligned} C_1 \frac{dT_1}{dt} &= -\varkappa S \frac{T_1 - T_2}{l}, \\ C_2 \frac{dT_2}{dt} &= \varkappa S \frac{T_1 - T_2}{l}. \end{aligned} \tag{54.7}$$

En additionnant ces équations membre à membre, on obtient

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} + C_2 \frac{dT_2}{dt} = 0,$$

ou après intégration $C_1 T_1 + C_2 T_2 = \text{const}$. Cette dernière équation exprime la conservation de la quantité totale de chaleur contenue dans les corps 1 et 2. A l'instant initial $T_1 = T_{10}$, $T_2 = T_{20}$, donc

$$C_1 T_1 + C_2 T_2 = C_1 T_{10} + C_2 T_{20}. \tag{54.8}$$

Pour pouvoir trouver les valeurs des inconnues T_1 et T_2 il nous faut une seconde équation. Résolvons (54.7) par rapport aux dérivées dT_1/dt et dT_2/dt et faisons la différence des deux équations. Nous obtenons

$$\frac{d(T_1 - T_2)}{dt} = -\frac{T_1 - T_2}{\tau}, \tag{54.9}$$

avec

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\varkappa S}{l} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right). \tag{54.10}$$

La constante τ a la dimension du temps. L'intégration de (54.9) donne

$$T_1 - T_2 = A e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

La différence de température $T_1 - T_2$ diminue avec le temps suivant une loi exponentielle. Au cours du temps τ elle décroît de e fois. Par suite τ caractérise le temps d'établissement de l'équilibre thermique entre les corps 1 et 2 et s'appelle *temps de relaxation ou durée d'égalisation des températures* des corps considérés. La constante d'intégration A se détermine à partir des conditions initiales: $T_1 = T_{10}$, $T_2 = T_{20}$ pour $t = 0$, ce qui permet d'écrire

$$T_1 - T_2 = (T_{10} - T_{20}) e^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{54.11}$$

En résolvant le système des équations (54.8) et (54.11) on trouve

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= \frac{C_1T_{10}+C_2T_{20}}{C_1+C_2}+\frac{C_2}{C_1+C_2}(T_{10}-T_{20})\,e^{-\frac{t}{\tau}},\\ T_2 &= \frac{C_1T_{10}+C_2T_{20}}{C_1+C_2}-\frac{C_1}{C_1+C_2}(T_{10}-T_{20})\,e^{-\frac{t}{\tau}}. \end{aligned}\right\} \qquad (54.12)$$

Pour $t \gg \tau$ les termes exponentiels dans ces expressions sont négligeables et les formules (54.12) se transforment en expression connue déterminant la « température du mélange ».

PROBLÈMES

1. Calculer l'épaisseur de la couche de glace qui se forme au bout d'un temps donné à une surface calme d'un lac. Poser que la température T de l'air ambiant est constante pendant tout ce temps et égale à la température de la surface extérieure de la couche de glace ($T < T_f$, où T_f est la température de fusion de la glace).

S o l u t i o n. Notons x l'épaisseur de la couche de glace qui s'est formée au bout du temps t. Si la congélation n'est pas trop rapide, comme c'est le cas dans les conditions naturelles, il s'établira dans la couche de glace une baisse de température linéaire de T_f à T. La chaleur cédée dans le temps dt au milieu extérieur par l'unité de surface de la glace est

$$\varkappa\frac{T_f-T}{x}\,dt.$$

Cette quantité de chaleur peut s'exprimer par $q\rho\,dx$, où dx est l'épaisseur de la couche de glace qui se forme dans le temps dt, ρ la densité de la glace et q sa chaleur massique de fusion. On obtient ainsi

$$\varkappa\frac{T_f-T}{x}\,dt=q\rho\,dx.$$

Multiplions par x et intégrons,

$$\varkappa(T_f-T)\,t=\frac{1}{2}q\rho x^2+A.$$

Prenons pour origine de temps l'instant où la glace commence à se former à la surface de l'eau. On a alors $x=0$ pour $t=0$ et par suite $A=0$. On obtient finalement

$$x=\sqrt{\frac{2\varkappa(T_f-T)\,t}{q\rho}}. \qquad (54.13)$$

Pour la glace $\varkappa = 2{,}22\cdot10^5$ erg/(s·cm·K), $q = 3{,}35\cdot10^9$ erg/g, $\rho = 0{,}9$ g/cm³. En posant que la température de l'air est égale à -10 °C, on trouve que l'épaisseur de la couche de glace qui se forme par jour ($t = 86\,400$ s) est $x \approx 11{,}3$ cm.

2. On immerge un bloc sphérique de glace (rayon initial de la sphère $R_0 = 1$ cm) dans une grande masse d'eau à 10 °C. En supposant que dans l'eau la chaleur n'est transmise que par conduction, calculer le temps τ au bout duquel toute la glace aura fondu. Conductibilité thermique de l'eau $\varkappa = 6\cdot10^{-3}$ W/(cm·K), chaleur massique de fusion de la glace $q = 330$ J/g.

S o l u t i o n. Si la fusion de la glace n'est pas très rapide, la distribution instantanée de la température dans l'eau ambiante sera la même que dans un état stationnaire correspondant aux mêmes températures limites. Selon (53.2) cette distribution de température est de la forme

$$T=T_\infty+\frac{R}{r}(T_0-T_\infty),$$

où R est le rayon instantané du bloc de glace, T_0 et T_∞ sont les températures constantes de l'eau à la surface de la sphère et à l'infini (selon les données du problème $T_\infty - T_0 = 10$ K). La quantité de chaleur que fournit l'eau à la sphère dans le temps dt est

$$4\pi r^2 \varkappa \frac{dT}{dr} dt = 4\pi \varkappa R (T_\infty - T_0)\, dt.$$

Comme cette chaleur est utilisée pour faire fondre la glace, on peut la représenter par l'expression

$$-q\, dm = -4\pi R^2 \rho_{gl}\, q\, dR.$$

En égalant ces deux expressions on obtient

$$\varkappa (T_\infty - T_0)\, dt = -\rho_{gl}\, qR\, dR.$$

En intégrant on trouve le temps de fusion du bloc

$$\tau = \frac{\rho_{gl} q R_0^2}{2\varkappa (T_\infty - T_0)} \approx 2480 \text{ s} \approx 40 \text{ mn}.$$

§ 55. Principe de superposition des températures. Les ondes de température

1. L'équation de la chaleur (52.6) est *linéaire* et *homogène*. Il en résulte une propriété importante de ses solutions que l'on appelle *principe de superposition* des perturbations de température. Soient $T_1(x, t)$ et $T_2(x, t)$ deux solutions de l'équation (52.6), i.e.

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial T_2}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}.$$

En les additionnant membre à membre on obtient

$$\frac{\partial (T_1 + T_2)}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 (T_1 + T_2)}{\partial x^2}.$$

Il en résulte que la somme $T = T_1 + T_2$ est également solution de l'équation (52.6). D'une manière générale *la somme d'un nombre quelconque de solutions de l'équation de la chaleur est solution de cette même équation*. Ce théorème mathématique exprime un résultat physique. *Soient $T_1(x, t)$, $T_2(x, t)$, . . . des distributions possibles de la température dans un milieu. Leur somme $T = T_1(x, t) + T_2(x, t) + \ldots$ représente une autre distribution possible de la température dans ce milieu*. C'est cette proposition qui constitue le principe de superposition des perturbations de température.

Pour mettre ce principe correctement en œuvre il importe de noter que les propriétés des milieux réels (notamment le coefficient χ) varient avec la température. Comme nous n'en avons pas tenu compte dans ce qui précède, il peut arriver que la température $T = T_1 + T_2 + \ldots$ soit tellement élevée que le corps solide fonde ou se vaporise. Cette solution perd alors toute signification. On en conclut que l'équation de la chaleur ne conserve que de façon approchée ses propriétés d'être linéaire et homogène dans un intervalle de température où le coefficient χ peut être posé indépendant de la température. L'étendue de cet intervalle de température dépend aussi bien de la nature du milieu que de la précision du calcul que l'on veut faire. Le principe de superposition n'est valable que si toutes les températures T_1, T_2, . . . ainsi que leur somme entrent dans l'intervalle considéré. En dehors de cet intervalle de température le principe de superposition n'est plus vérifié. Le principal intérêt de ce principe réside en ce qu'il permet de trouver de nouvelles solutions à partir de solutions connues de l'équation de la chaleur.

12—01733

2. Il est bien évident que le théorème inverse n'est pas valable. La somme $T = T_1 + T_2$ peut être solution de l'équation (52.6) mais ni T_1 ni T_2 ne peuvent être des solutions de cette équation. Tout formellement on peut introduire des solutions mathématiques *complexes*. Soit T une fonction complexe vérifiant l'équation (52.6). Décomposons-la en une partie réelle et une partie imaginaire: $T = T_1 + iT_2$, T_1 et T_2 étant des quantités réelles. En portant cette expression dans (52.6) et en séparant les parties réelle et imaginaire on obtient

$$\left(\frac{\partial T_1}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}\right) + i\left(\frac{\partial T_2}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}\right) = 0.$$

Or un nombre complexe est égal à zéro si et seulement si les parties réelle et imaginaire sont chacune égales à zéro:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = 0, \qquad \frac{\partial T_2}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = 0.$$

Il s'ensuit que si la fonction complexe $T = T_1 + iT_2$ est solution de l'équation (52.6), les fonctions réelles T_1 et T_2 sont aussi des solutions de cette équation. Cette assertion est correcte parce que les variables x et t, ainsi que le coefficient χ sont des *quantités réelles*. Elle reste en vigueur pour toutes les équations différentielles linéaires et homogènes à coefficients réels et constitue un procédé commode pour trouver les solutions réelles de ces équations. Pour illustrer ces considérations nous prendrons pour exemple les *ondes de température* dont l'étude par les fonctions réelles aurait un aspect factice et serait fort compliquée.

3. Si en un point du milieu la température varie périodiquement en fonction du temps, la température en tous les autres points du milieu devra varier périodiquement. Prenons le cas particulièrement simple où le milieu est homogène et infini par rapport au plan $x = 0$. L'axe X est orienté vers l'intérieur du milieu normalement au plan qui le délimite. Supposons qu'à la surface la température varie en fonction du temps suivant une loi sinusoïdale ou cosinusoïdale et oscille autour d'une valeur moyenne. La température moyenne sera posée égale à zéro si on convient de la choisir comme origine des températures. C'est ce que nous ferons. Pour faciliter la recherche des solutions périodiques de l'équation de la chaleur, il est commode de remplacer le sinus ou le cosinus par une fonction exponentielle complexe, pour revenir ensuite aux quantités réelles à l'aide de la formule d'Euler (1707-1783):

$$e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha. \tag{55.1}$$

Soit la fonction exponentielle complexe

$$T = T_0 e^{i(\omega t - kx)}, \tag{55.2}$$

où T_0, ω et k sont des constantes. Déterminons pour quelles valeurs des constantes la fonction (55.2) sera solution de l'équation de la chaleur. En dérivant on obtient

$$\frac{\partial T}{\partial t} = i\omega T_0 e^{i(\omega t - kx)} = i\omega T,$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -k^2 T_0 e^{i(\omega t - kx)} = -k^2 T.$$

En portant ces expressions dans (52.6) on obtient après simplification

$$i\omega = -\chi k^2. \tag{55.3}$$

Si cette condition est remplie, la fonction (55.2) est solution de (52.6) quelle que soit la valeur de la constante T_0. Nous poserons que la constante ω est réelle et positive. La constante k sera alors une quantité complexe pouvant prendre

deux valeurs

$$k=\sqrt{-i\frac{\omega}{\chi}}=\pm\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}(1-i). \tag{55.4}$$

L'expression (55.2) s'écrira maintenant

$$T=T_0 e^{\mp\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x}\, e^{i\left(\omega t\mp\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x\right)}. \tag{55.5}$$

Il y a ici deux et non pas quatre solutions puisque les signes supérieurs doivent se combiner entre eux et les signes inférieurs entre eux. De ces deux solutions on doit en rejeter une pour des considérations physiques. Les oscillations de température engendrées à la surface sont transmises à l'intérieur du milieu. Il est bien évident que ces oscillations doivent *s'atténuer* et non pas se renforcer lorsqu'elles pénètrent plus avant dans le milieu. Or au signe plus de la formule (55.5) correspond le facteur exponentiellement croissant $e^{+\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x}$ qui tend vers l'infini lorsque $x\to\infty$. Le signe plus ne satisfait donc pas à l'énoncé du problème, et on ne retiendra dans la formule (55.5) que le signe moins. Il faut retrouver maintenant la forme réelle de la solution afin d'y déceler une signification physique. Nous avons indiqué plus haut que toute solution complexe équivaut à deux solutions réelles. En utilisant la formule d'Euler, la solution complexe (55.5) fournit deux solutions réelles

$$T\equiv T_1=T_0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x}\cos\left(\omega t-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x\right), \tag{55.6}$$

$$T\equiv T_2=T_0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x}\sin\left(\omega t-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x\right). \tag{55.7}$$

On pourrait s'assurer par substitution directe que ces expressions sont des solutions de l'équation (52.6). Il aurait été alors superflu de passer par une solution complexe intermédiaire (55.5), mais ce dernier procédé est trop complexe et illogique.

4. Examinons maintenant la signification physique des solutions obtenues. Le sinus et le cosinus étant interchangeables par déplacement de l'origine du temps, il suffit donc d'étudier une seule solution, (55.6) par exemple.

Si on fixe la valeur de x on voit qu'en tout point de l'espace la température T effectue dans le temps des oscillations harmoniques de même période $\tau=\frac{2\pi}{\omega}$. La phase de ces oscillations varie d'un point de l'espace à un autre. La surface équiphase

$$\omega t-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x=\text{const} \tag{55.8}$$

est un plan parallèle à la surface du milieu qui se déplace le long de l'axe X avec une vitesse v bien déterminée. C'est pour cette raison que les perturbations décrites par la solution (55.6) sont appelées *ondes de température* et la constante v est appelée *vitesse de phase* ou *vitesse de l'onde.* Pour trouver la vitesse v il suffit de différentier l'équation (55.8):

$$v=\frac{dx}{dt}=\sqrt{2\chi\omega}=2\sqrt{\frac{\pi\chi}{\tau}}. \tag{55.9}$$

La longueur λ de l'onde de température est la distance parcourue dans le temps τ:

$$\lambda = v\tau = 2\pi\sqrt{\pi\chi\tau}. \qquad (55.10)$$

L'amplitude A de l'onde de température s'atténue, comme il découle de 55.6), le long de la direction de propagation suivant une loi exponentielle:

$$A = T_0 e^{-\alpha x}, \qquad (55.11)$$

avec

$$\alpha = \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} = \sqrt{\frac{\pi}{\chi\tau}} = \frac{2\pi}{\lambda}. \qquad (55.12)$$

La constante α s'appelle le *coefficient d'atténuation de l'onde de température.* Sur une distance $l = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{2\pi}$ l'amplitude décroît de e fois.

5. Il est facile de trouver à quelles conditions initiales et aux limites satisfait la solution (55.6). On détermine ces conditions en posant dans la formule (55.6) d'abord $x = 0$, puis $t = 0$:

$$T_{x=0} = T_0 \cos \omega t, \qquad (55.13)$$

$$T_{t=0} = T_0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x} \cos \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\, x. \qquad (55.14)$$

En nous fondant sur le théorème de l'unicité (§ 54) on arrive à conclure que la seule solution vérifiant ces conditions est la solution (55.6). A la différence de la condition aux limites (55.13) la condition initiale (55.14) présente un caractère nettement artificiel. Le problème physique réel doit donc être posé d'une façon différente. Un énoncé physiquement possible est le suivant. On excite à l'instant $t = 0$ sur la surface du milieu des oscillations harmoniques décrites par (55.13) qui seront entretenues ensuite pendant un temps infiniment long. A l'intérieur du milieu il n'y a aucune source de chaleur, de sorte que la distribution initiale de température peut y être quelconque. Le problème consiste à déterminer quelles seront les oscillations de température dans le milieu au bout d'un temps suffisamment long. La solution est donnée par la formule (55.6). En effet au bout d'un temps très long toutes les oscillations de température s'amortiront complètement, exception faite des oscillations forcées entretenues par des sources extérieures; ces oscillations forcées doivent avoir la même périodicité dans le temps que les oscillations de température à la surface du milieu.

6. Appliquons les résultats obtenus au calcul des ondes thermiques excitées dans une couche superficielle du globe terrestre par les variations journalières et annuelles de la température à sa surface. On supposera pour simplifier que les oscillations sont harmoniques. Bien que les oscillations réelles ne soient pas harmoniques, cela importe peu puisque toute oscillation périodique peut être obtenue par superposition d'oscillations harmoniques dont les périodes sont des multiples entiers; ce sont les oscillations de basse fréquence qui présentent la plus grande importance puisque le coefficient d'atténuation croît proportionnellement à la racine carrée de la fréquence. Dans notre problème les périodes des oscillations de basse fréquence sont respectivement égales à l'année et au jour. D'après la formule (55.12) les profondeurs de pénétration des ondes de température journalières et annuelles doivent être entre elles dans le rapport

$$\frac{l_{an}}{l_j} = \sqrt{\frac{\tau_{an}}{\tau_j}} = \sqrt{365} \approx 19.$$

L'expérience montre que les variations de température résultant de l'échauffement diurne et du refroidissement nocturne de la surface terrestre disparaissent à une profondeur de 1 m environ. Les variations annuelles de la température de la surface terrestre résultant de son échauffement pendant l'été et de son

refroidissement pendant l'hiver cessent d'être notables à une profondeur de 20 m environ. Aux plus grandes profondeurs la température de la Terre ne dépend absolument pas des variations de la température de sa surface. Ces résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec les évaluations théoriques présentées plus haut. Nous voyons ainsi que la profondeur de pénétration des ondes de température est négligeable par rapport au rayon terrestre. C'est pour cela que l'on peut négliger dans les calculs la sphéricité de la Terre et la considérer comme plane.

La théorie est également confirmée par les résultats d'études sur la propagation des ondes thermiques à proximité de la surface terrestre. Les observations montrent que la vitesse de propagation des ondes thermiques ayant une période de 1 jour est d'environ 1 m/jour et celle des ondes de période égale à un an n'est que de $v_{\text{an}} \approx 0{,}046$ m/j. Le rapport de ces vitesses vaut

$$\frac{v_{\text{j}}}{v_{\text{an}}} \approx \frac{1}{0{,}046} \approx 22.$$

La théorie, elle, donne la valeur

$$\frac{v_{\text{j}}}{v_{\text{an}}} = \sqrt{\frac{\tau_{\text{an}}}{\tau_{\text{j}}}} = \sqrt{365} \approx 19.$$

Il est difficile de s'attendre à une meilleure concordance des résultats, ne serait-ce parce que la Terre n'est pas le milieu homogène postulé par la théorie.

§ 56. Problème du refroidissement d'un espace semi-infini

1. Soit un milieu homogène occupant tout l'espace semi-infini limité par le plan $x = 0$. A l'instant initial $t = 0$ la température du milieu est partout uniforme et égale à T_0. La température T_1 à la surface du milieu est maintenue constante: $T_1 \neq T_0$. Ainsi, à l'instant initial, la température à la frontière du milieu fait un saut.

Le problème consiste à calculer la distribution de la température $T(x, t)$ en tout point du milieu aux instants ultérieurs. Ce problème fut énoncé et résolu par W. Thomson. C'est un problème aux limites typique auquel s'applique le théorème de l'unicité démontré au § 54.

Dirigeons l'axe X vers l'intérieur du milieu normalement à sa frontière. La distribution de la température est donnée par l'équation (52.6). Pour trouver la solution de cette équation satisfaisant aux conditions initiales et aux limites adéquates, nous utiliserons d'abord la méthode des dimensions. Il s'agit d'établir une relation entre les variables T, x, t et les paramètres T_0, T_1, χ. L'équation (52.6) montre que le coefficient χ a la dimension du carré d'une longueur divisé par le temps. Connaissant la dimension de χ il est facile de démontrer par la méthode usuelle qu'avec les six quantités T, x, t, T_0, T_1, χ on ne peut obtenir que trois combinaisons sans dimension indépendantes, telles que $\frac{T}{T_0}$, $\frac{T_1}{T_0}$, $\frac{x}{\sqrt{\chi t}}$. D'après la règle des dimensions, la distribution de la température dans le milieu peut être écrite sous forme d'une relation fonctionnelle entre ces trois combinaisons sans dimension. Or le rapport T_1/T_0 est un nombre constant et on peut donc le négliger dans la relation fonctionnelle cherchée. On doit donc avoir

$$\frac{T}{T_0} = F\left(\frac{x}{\sqrt{\chi t}}\right),$$

soit

$$T = f(\xi), \tag{56.1}$$

avec la notation

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{\chi t}}. \tag{56.2}$$

La forme explicite de la fonction f se laisse déterminer à partir de (52.6). On trouve par dérivation

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{df}{d\xi}\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{df}{d\xi}\frac{1}{2\sqrt{\chi t}},$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{d^2 f}{d\xi^2}\frac{1}{2\sqrt{\chi t}}\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{d^2 f}{d\xi^2}\frac{1}{4\chi t},$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{df}{d\xi}\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{1}{4}\frac{df}{d\xi}\frac{x}{t\sqrt{\chi t}}.$$

En portant ces valeurs dans (52.6) on trouve après simplification

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} = -2\xi \frac{df}{d\xi}. \tag{56.3}$$

En notant les dérivées par rapport à ξ par des primes et en séparant les variables, écrivons cette équation sous la forme

$$\frac{df'}{f'} = -2\xi\, d\xi,$$

ou

$$\frac{df'}{f'} = -d\xi^2.$$

En intégrant on trouve

$$f' = Ae^{-\xi^2}.$$

Après une seconde intégration on obtient, compte tenu de ce que $f = T$,

$$T = A \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\chi t}}} e^{-\xi^2}\, d\xi + B.$$

Il reste à déterminer les constantes d'intégration A et B. En posant $x = 0$, $t \neq 0$, on trouve $T = B$. Ainsi la constante B indique la température de la surface du milieu à tous les instants $t \neq 0$. Selon les données du problème cette température est constante et égale à T_1. Pour trouver la constante A nous utiliserons la condition initiale: $T = T_0$ pour $t = 0$. On en tire

$$T_0 = A \int_0^{\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi + T_1.$$

On démontre en calcul intégral que cette intégrale est égale à $1/2\sqrt{\pi}$. Ainsi $T_0 = A/2\sqrt{\pi} + T_1$. La solution définitive du problème se présente sous la

forme

$$T = 2\,\frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\chi t}}} e^{-\xi^2}\,d\xi + T_1. \tag{56.4}$$

En dérivant par rapport à x on trouve de cette formule le gradient de température

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi\chi t}}\, e^{-\frac{x^2}{4\chi t}} \tag{56.5}$$

A la surface du milieu où $x = 0$ cela donne

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi\chi t}}\,. \tag{56.6}$$

En introduisant dans cette dernière formule la vitesse de propagation v des ondes thermiques de période τ (d'après la formule (55.9)) on obtient

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 2\,\frac{T_0 - T_1}{v\sqrt{\tau t}}\,. \tag{56.7}$$

2. La formule (56.7) est intéressante car c'est à l'aide de cette formule que Thomson évalua l'âge de la Terre. Du temps de Thomson on estimait que la Terre se trouvait initialement à l'état de masse en fusion. Un brassage intense dans les profondeurs de la Terre égalisait la température et on pouvait donc poser en approximation que la température était la même en tous les points de la Terre. Ainsi le problème du refroidissement de la Terre est analogue à notre problème sur le refroidissement d'un demi-espace. La sphéricité de la Terre importe peu tant qu'il ne s'agit de connaître le gradient de température que dans une mince couche superficielle. Dans ce dernier cas on peut utiliser directement la formule (56.7). Au fur et à mesure du refroidissement on voyait apparaître une écorce terrestre solide. C'est le début de cette solidification qui marque la naissance de la Terre et c'est par rapport à cet instant que l'on évalue l'âge de la Terre. Thomson supposa que le coefficient χ de la Terre restait invariable pendant tout le temps, ce qui lui permit d'utiliser la formule (56.7) pour calculer l'âge t de la Terre. Nous avons déjà indiqué qu'aux profondeurs supérieures à 20 m la température de la Terre est indépendante des variations de température de l'atmosphère ambiante. Les mesures ont montré qu'à ces profondeurs la température augmentait de 1° tous les 25 mètres. Thomson supposa que la température T_1 de la surface terrestre était égale à 0 °C; pour T_0 il adopta la température de solidification des roches: $T_0 \approx 4000$ °C. Si on prend pour période τ la durée d'un jour, les mesures donnent $v \approx 1$ m/jour. En portant toutes ces valeurs dans la formule (56.7) on trouve

$$t = \frac{4\,(T_0 - T_1)^2}{v^2\tau\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2} = \frac{4\cdot 4000^2}{\left(\frac{1}{25}\right)^2} \text{ jours} \approx 10^8 \text{ ans.}$$

Cette estimation de l'âge de la Terre donne une valeur bien trop faible. Ce n'est guère étonnant puisque Thomson ne pouvait tenir compte de l'intense dégagement de chaleur accompagnant les réactions radioactives qui évoluent dans les profondeurs de la Terre. D'autre part, le modèle de la masse fondue incandescente est en contradiction avec de nombreuses données factuelles et elle est obsolète de nos jours. Il n'existe cependant aucune théorie de la formation de la Terre qui soit unanimement reconnue et on ne peut donc parler d'un âge précis de la Terre.

§ 57. La conductibilité thermique extérieure

1. La formule (52.3) de la densité de flux thermique j ne concerne que le cas d'une distribution continue de la température dans un milieu lorsque le coefficient de conductibilité thermique $\varkappa$ est une fonction continue des coordonnées. Ce cas correspond à ce que l'on appelle la *conductibilité thermique intérieure.* En fait la distribution de température dans l'espace est toujours continue, mais pour simplifier les calculs il est parfois utile d'introduire la notion du *saut de température* idéalisé à la frontière de séparation de deux milieux qui ne sont pas en équilibre thermique. Soit, par exemple, un corps métallique chaud que l'on refroidit par un jet d'eau ou d'air. Etant donné la grande conductibilité thermique du métal, la température de ses différentes parties s'égalise rapidement. En idéalisant on pourra poser qu'à tout instant la température du corps est partout la même. Compte tenu des processus de brassage, on admettra de même que la température du milieu ambiant est partout la même, quoique différente de celle du corps métallique.

Par suite des processus d'échange de chaleur déterminés par le saut de température, un flux de chaleur apparaît à travers la frontière de séparation. La composante normale de ce flux de chaleur dépend de la nature des deux milieux ainsi que de leurs températures respectives. L'hypothèse la plus simple que l'on puisse imaginer fut introduite par Newton et consiste à poser que *le flux j_n est proportionnel à la différence de température à la frontière des milieux.* En général on admet que l'un des corps est entouré de tous les côtés par le second corps que l'on appelle le *milieu ambiant.* Ainsi selon Newton

$$j_n = \alpha \, (T - T_0), \tag{57.1}$$

où T est la température du corps et T_0 la température du milieu ambiant. La normale n est orientée dans le sens allant du corps vers le milieu. La constante α est le *coefficient de la conductibilité thermique extérieure.* Pour $\alpha = \infty$ la température à la frontière du corps est toujours continue, i.e. $T = T_0$; pour $\alpha = 0$ le corps est adiabatiquement isolé.

L'expérience montre que la loi de Newton (57.1) n'est qu'approchée et n'est vérifiée que si la différence de température est petite. C'est pour cette raison que le coefficient de la conductibilité thermique extérieure ne joue pas un rôle aussi important que le coefficient de la conductibilité thermique intérieure. Le coefficient de conductibilité thermique extérieure est un coefficient empirique que l'on ne doit utiliser que pour des évaluations grossières.

2. Supposons maintenant que le corps se présente sous forme d'une tige mince infiniment longue orientée suivant l'axe X. La section droite de la tige peut être quelconque, mais il importe qu'elle

soit la même pour toute valeur de x. Le coefficient de conductibilité thermique $\varkappa$ de la tige doit être assez grand et la tige suffisamment fine pour que sa température T ne varie pas en fonction des coordonnées y et z. Elle ne peut être fonction que du temps t et de la coordonnée x. La température T_0 du milieu ambiant à la surface de la tige dépend de ces mêmes variables t et x.

Sur la base de ces données établissons l'équation de la chaleur tenant compte de la conductibilité thermique extérieure.

Nous ferons les mêmes raisonnements que lors de la déduction de l'équation (52.4), mais nous aurons à inclure dans le bilan de chaleur un flux thermique supplémentaire à travers la paroi latérale de la tige. Pour un élément infinitésimal AB de la tige (fig. 40) ce flux de chaleur supplémentaire dirigé vers le milieu extérieur est égal à $\alpha p\,(T - T_0)\,dx$, où p désigne le périmètre de la section droite de la tige. A la place de l'équation (52.4) on obtient ainsi

$$\rho c_v S \frac{\partial T}{\partial t} = S \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\right) - \alpha p\,(T - T_0), \qquad (57.2)$$

où S est l'aire de la section droite de la tige. En supposant $\varkappa$ constant et en notant

$$b^2 = \frac{\alpha p}{\rho c_v S}, \qquad (57.3)$$

on obtient

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - b^2 (T - T_0). \qquad (57.4)$$

PROBLÈMES

1. Déterminer la distribution permanente de la température dans une tige mince homogène dont les extrémités sont maintenues aux températures constantes T_1 et T_2, la température T_0 du milieu ambiant étant également constante.

S o l u t i o n. Il est commode de prendre pour zéro de l'échelle la température T_0 du milieu ambiant. Dans ce cas l'équation (57.4) s'écrit

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta^2 T = 0, \qquad (57.5)$$

où β est une constante positive définie par l'expression

$$\beta = \frac{b}{\sqrt{\chi}}. \qquad (57.6)$$

La solution générale de (57.5) est

$$T = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x}. \qquad (57.7)$$

On détermine les constantes d'intégration A et B à partir des conditions aux limites: $T = T_1$ pour $x = 0$, $T = T_2$ pour $x = l$. (l est la longueur de la tige,

l'origine des coordonnées se trouve à l'extrémité de la tige où la température est T_1.) On obtient, tous calculs faits:

$$T = \frac{T_1 \operatorname{sh} \beta (l - x) + T_2 \operatorname{sh} \beta x}{\operatorname{sh} \beta l}. \tag{57.8}$$

2. Soient $T_1, T_2, T_3, T_4, \ldots$ les températures en des points équidistants successifs d'une tige à l'état permanent. On pose nulle la température du milieu ambiant (voir problème précédent). Montrer que ces températures vérifient la relation

$$\frac{T_1 + T_3}{T_2} = \frac{T_2 + T_4}{T_3} = \frac{T_3 + T_5}{T_4} = \ldots = \text{const} = e^{\beta \Delta x} + e^{-\beta \Delta x}, \tag{57.9}$$

où Δx est la distance entre deux points voisins de la série des points équidistants.

CHAPITRE V

ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE CINÉTIQUE

§ 58. Introduction

1. Les premières idées sur la structure atomique de la matière remontent à l'antiquité. Pendant des siècles cette idée resurgissait et se développait mais jusqu'au début du XXe siècle elle n'était, faute de preuves expérimentales, qu'une intuition géniale. Jusqu'au milieu du XIXe siècle, les représentations concrètes sur les atomes et les molécules, ainsi que les théories physiques bâties sur ces représentations étaient empreintes de naïveté et relevaient plus de l'imagination que de la science. On se représentait par exemple les atomes sous forme de billes munies de crochets à l'aide desquels ils s'associaient les uns aux autres, ou d'engrenages à l'aide desquels un atome pouvait transmettre son mouvement de rotation à un autre atome. Les bases de la mécanique de Newton n'étaient pratiquement pas utilisées et tous les raisonnements étaient qualitatifs et se fondaient sur des hypothèses doûteuses. Les travaux de D. Bernoulli furent une exception heureuse et donnèrent une explication qualitative et quantitative de la pression des gaz qui, pour l'essentiel, était la même que celle que nous utilisons de nos jours. M.V. Lomonossov (1711-1765) était un grand zélateur de la théorie cinétique et moléculaire de la matière. C'est en se fondant sur cette théorie que Lomonossov pressentit l'existence du zéro absolu de température et qu'il affirma que la loi de Boyle-Mariotte ne saurait être une loi parfaitement exacte et qu'elle cesserait d'être vérifiée aux grandes pressions du gaz.

2. Au début du XIXe siècle, l'hypothèse cinétique et moléculaire trouve une confirmation éclatante en chimie grâce à la découverte de *la loi de la constance de la composition et de la loi des proportions définies*. Selon la première de ces lois *les quantités pondérales des éléments chimiques entrant dans la composition d'un composé chimique donné sont entre elles dans un rapport bien déterminé*. Ainsi, pour former de l'eau, un gramme d'hydrogène doit s'unir à 8 grammes d'oxygène. Si le rapport des quantités pondérales de l'hydrogène et de l'oxygène n'est pas égal à 1 : 8, l'excès de l'un de ces éléments chimiques n'entre pas en réaction.

La loi des proportions définies concerne les réactions dans lesquelles deux éléments chimiques A et B peuvent former entre eux

plusieurs composés chimiques. Selon cette loi *les quantités pondérales de l'élément B entrant en réaction avec une même quantité pondérale de l'élément A pour former plusieurs composés chimiques différents sont entre elles dans le rapport de nombres entiers et petits.* Ainsi l'hydrogène peut s'unir à l'oxygène pour donner, en plus de l'eau ordinaire H_2O, du peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Les poids d'oxygène s'unissant au même poids d'hydrogène sont dans le rapport de 1 à 2 dans ces deux composés. Un exemple encore plus suggestif est celui des oxydes d'azote :

Sept grammes d'azote s'unissent à

4 g d'oxygène pour former 11 g d'oxyde azoteux N_2O,

8 g d'oxygène pour former 15 g d'oxyde azotique NO,

12 g d'oxygène pour former 19 g d'anhydride azoteux N_2O_3,

16 g d'oxygène pour former 23 g de bioxyde d'azote NO_2,

20 g d'oxygène pour former 27 g d'anhydride azotique N_2O_5.

Les poids d'oxygène combinés à un même poids d'azote (7 g) sont entre eux comme les nombres

$$4 : 8 : 12 : 16 : 20 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Il serait vraiment ardu d'expliquer ces lois sans se référer aux atomes. L'explication que suggéra le chimiste anglais Dalton (1766-1844) consistait à admettre que dans les réactions chimiques les atomes de substances différentes s'unissent pour former des entités plus compliquées — les molécules ; toutes les molécules d'une substance pure ont même constitution. La question du nombre d'atomes contenus dans les molécules des différents composés chimiques a pu être résolue de manière satisfaisante à l'aide de la loi empirique de Gay-Lussac et de l'hypothèse avancée par Avogadro (loi dite d'Avogadro) pour expliquer la loi de Gay-Lussac. Selon la loi de Gay-Lussac : lorsque deux gaz entrent en réaction (dans les mêmes conditions de température et de pression) les volumes gazeux combinés sont entre eux dans un rapport simple ; si les composés formés sont gazeux leurs volumes sont entre eux dans un rapport simple. Pour expliquer ces résultats Avogadro émit l'hypothèse : *des volumes égaux de gaz simples ou composés, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules.* En chimie cette hypothèse sert de base à différentes méthodes de détermination des *poids atomiques et moléculaires.* Nous présenterons une démonstration rigoureuse de la loi d'Avogadro au § 62. L'importance pour la chimie de l'hypothèse atomique et moléculaire fut énorme, car elle détermina les progrès de cette science au XIX[e] siècle.

3. En physique, l'élaboration réellement scientifique de la théorie moléculaire commença dans la seconde moitié du XIX[e] siècle avec

les travaux de Clausius, de Maxwell (1831-1879) et de Boltzmann (1844-1906) où furent établis les fondements de la *théorie cinétique des gaz.* A cette époque on ne savait rien sur la structure interne des atomes et des molécules, ni sur les forces d'interaction se manifestant entre eux. Les fondateurs de la théorie cinétique des gaz utilisaient des modèles simplifiés et idéalisés de ces particules. Ils assimilaient les atomes et les molécules à de petites billes absolument rigides ou à des points matériels dont les interactions mutuelles étaient déterminées par des forces centrales. Les succès de la théorie étaient redevables non à ces modèles idéalisés, dont le domaine d'application est fort limité, mais à la mise en œuvre des principes généraux de la mécanique newtonienne, notamment des lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie qui sont valables tant pour les corps macroscopiques que pour les objets microscopiques régis par la mécanique quantique. Ils utilisèrent largement les méthodes mathématiques, notamment la *théorie mathématique des probabilités* et, ce qui est important, le développement de la théorie était intimement lié aux études expérimentales. Cette théorie était bien différente des théories spéculatives de leurs prédécesseurs atomistes.

4. Jusqu'au début du XXe siècle, on considérait les atomes comme des particules ultimes et insécables de la matière. Cette conception ne subsista pas longtemps. L'atome est un système compliqué constitué par un noyau entouré d'un cortège d'électrons. L'atomisme ne consiste pas à considérer les atomes comme les constituants ultimes de la matière ; il consiste à affirmer que tous les atomes, ainsi que toutes les autres particules dites élémentaires d'une espèce donnée, sont *absolument identiques* et présentent des *propriétés parfaitement définies*: *masse*, *charge du noyau*, *spectre d'émission*, etc. Notons qu'en macrocosme il n'existe pas deux corps absolument identiques. L'atomisme se manifeste aussi en ce que les états internes des atomes ne sont pas continus, ils sont *discrets.*

Par exemple, l'énergie de l'atome ne peut prendre qu'une suite de valeurs discrètes. Les valeurs discrètes de l'énergie de l'atome s'appellent des *niveaux d'énergie.* En général l'atome se trouve dans un état dit *normal* dont l'énergie est minimale. Pour faire passer l'atome dans l'*état excité* le plus proche de l'état normal, il faut le soumettre à une action extérieure et dépenser de l'énergie. Si l'énergie mise en jeu est trop faible, dès que l'action extérieure cesse, l'atome retrouve la même énergie interne qu'avant. C'est le caractère discret des états possibles des systèmes atomiques, qui fut la cause réelle mais insoupçonnée qui permit aux chimistes de concevoir l'idée de l'indivisibilité des atomes et qui permit aux physiciens développant la théorie cinétique des gaz d'assimiler les atomes et les molécules à des billes rigides ou à des points matériels inaltérables. Si cependant on augmente l'énergie des actions extérieures, par exemple en élevant la température du gaz, les conceptions ci-dessus

cessent d'être valables. Ainsi à des températures de 1000 à 3000 K les molécules commencent à *se dissocier*, c'est-à-dire à se décomposer en atomes. A des températures supérieures à 10 000 K le gaz *s'ionise*, se décompose en ions et en électrons. A des températures de l'ordre de dizaines et de centaines de millions de kelvins démarrent les *réactions thermonucléaires* qui sont des réactions de désintégration et de fusion des noyaux atomiques. Comme nous aurons à utiliser largement les modèles classiques de la théorie cinétique des gaz, nous devons bien connaître les limites de validité de ces modèles.

§ 59. La pression des gaz dans l'interprétation de la théorie cinétique

1. Les interactions mutuelles des molécules sont assurées par les forces moléculaires. A grande distance ce sont des forces d'attraction qui décroissent lorsque la distance augmente et à courte distance ce sont des forces de répulsion qui augmentent rapidement à mesure que la distance entre les molécules diminue. La distance entre les centres de deux molécules identiques et voisines, à laquelle les forces d'attraction cèdent la place à des forces de répulsion, correspond au diamètre de la molécule. Dans les gaz se trouvant dans les conditions normales, les distances moyennes entre les molécules sont encore grandes par rapport à leurs diamètres. A ces distances la grandeur des forces moléculaires est petite et elles ne se manifestent pratiquement pas. Ce n'est qu'à des distances comparables aux diamètres des molécules que ces forces deviennent notables. Sous l'action de ces forces les vitesses des molécules qui se trouvent à d'aussi petites distances varient fortement tant en grandeur qu'en direction. Les interactions à petite distance s'appellent les *chocs intermoléculaires*. Entre deux chocs successifs la molécule de gaz se meut librement d'un mouvement rectiligne et uniforme. A chaque choc la molécule de gaz modifie presque instantanément la direction de son mouvement, puis repart d'un mouvement uniforme et rectiligne jusqu'au choc suivant avec une autre molécule. Si le gaz dans son ensemble est au repos (par exemple enfermé dans un vase clos), les chocs entre molécules déterminent leurs mouvements désordonnés dans toutes les directions, sans qu'aucune de ces directions soit privilégiée. Ce mouvement désordonné des molécules s'appelle l'*agitation thermique*. Plus le gaz est raréfié, plus grande est la longueur moyenne du chemin que parcourt une molécule entre deux chocs successifs. Si la raréfaction du gaz contenu dans un vase est grande, on peut négliger en première approximation la dimension des molécules et leurs chocs mutuels et ne tenir compte que des chocs des molécules contre les parois du vase. Dans cette approximation on peut assimiler les molécules à des points matériels entre lesquels il n'y a pas d'interaction et qui se meuvent de façon uniforme et rectiligne entre les chocs

des molécules contre les parois du vase. Ce modèle particulièrement simple conduit aux lois des gaz parfaits. Pour le démontrer il faut donner une interprétation moléculaire à la pression, à la température et à l'énergie interne du gaz.

2. La pression qu'exerce un gaz sur les parois du vase résulte des chocs des molécules contre ces parois. Chaque fois qu'une molécule vient frapper la paroi elle lui applique une force déterminée (qui du point de vue macroscopique est infiniment petite). La force opposée qu'exerce la paroi sur la molécule la fait rebondir. Si le vase ne contenait que quelques molécules, leurs chocs contre les parois seraient rares et désordonnés et on ne pourrait parler d'une pression régulière exercée sur les parois du vase. On aurait affaire alors à des poussées instantanées infiniment faibles auxquelles la paroi serait soumise de temps en temps. Si le nombre de molécules contenues dans le vase est très grand, le nombre de leurs chocs contre la paroi sera très grand lui aussi et leur succession sera très rapide. La paroi subira simultanément un très grand nombre de chocs. La somme de toutes les forces infiniment faibles qu'exerce chaque molécule sur la paroi crée une force résultante finie et presque constante. Cette force moyennée dans le temps est la pression du gaz que l'on étudie en physique macroscopique.

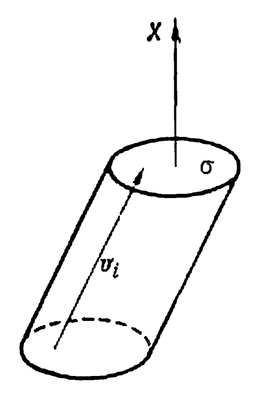


Fig. 43

3. Calculons la pression qu'exerce le gaz sur la paroi du vase. Soit un gaz composé de molécules identiques contenu dans un vase clos. Les molécules sont animées de vitesses différentes en grandeur et en direction. Divisons l'ensemble des molécules en groupes tels qu'à un instant donné toutes les molécules de chacun de ces groupes aient des vitesses approximativement égales en grandeur et en direction. Notons v_i la vitesse des molécules du i-ème groupe et n_i le nombre de ces molécules contenues dans l'unité de volume. Prenons sur la paroi une petite aire σ (fig. 43). Si les molécules se meuvent vers cette aire, elles peuvent la heurter mais si elles s'en éloignent, elles ne pourront pas le faire. Supposons que les molécules du i-ème groupe se meuvent en direction de l'aire σ et calculons le nombre z_i de ces molécules qui l'atteignent au cours du temps dt. En prenant cette aire σ pour base, construisons à l'intérieur du vase un cylindre incliné de génératrices $v_i\, dt$. Toute molécule appartenant au groupe i qui se trouve à l'intérieur de ce cylindre pourra, au cours du temps dt, venir heurter l'aire σ. Par suite le nombre z_i de chocs contre l'aire σ doit être égal au nombre de molécules du groupe i contenues dans le cylindre: $z_i = n_i\, dV$, dV étant le volume du cylindre. Dirigeons l'axe X le long de la normale extérieure à l'aire σ. La hauteur du

cylindre sera alors égale à $v_{ix}\,dt$ et son volume à $dV = \sigma v_{ix}\,dt$. Par conséquent

$$z_i = \sigma n_i v_{ix}\,dt.$$

La marche du calcul ultérieur dépend du caractère des interactions des molécules avec la paroi. D'habitude on admet que la paroi est lisse et qu'après choc les molécules en sont réfléchies conformément aux lois régissant les chocs parfaitement élastiques (réflexion dite spéculaire); à la réflexion la valeur absolue de la vitesse ne change pas et l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion. On démontre ensuite que ces hypothèses ne sont pas essentielles. Or, en réalité, la paroi du vase ne se comporte pas vis-à-vis des molécules qui la heurtent comme un miroir idéal, puisque la paroi elle-même est constituée de molécules. De ce fait les molécules du groupe i auront généralement après réflexion des vitesses différentes en grandeur et en direction et se répartiront donc parmi les différents groupes de vitesse. Aussi n'utiliserons-nous dans nos calculs aucune hypothèse spéciale concernant la réflexion des molécules sur la paroi. La seule hypothèse que nous utiliserons est qu'*à la réflexion les molécules ne perdent ni ne gagnent en moyenne de l'énergie cinétique*. Nous montrerons plus loin que *cette hypothèse signifie que la température du gaz doit être égale à la température de la paroi*. Pour faciliter le calcul nous décomposerons en pensée le processus d'interaction de la molécule avec la paroi en deux étapes. Au cours de la première étape, la molécule ralentit son mouvement jusqu'à s'arrêter sur la paroi. Lors de l'étape suivante la molécule est repoussée par la paroi, est accélérée et rebondit. Calculons d'abord la force F_1 qu'exercerait le gaz sur l'aire σ si le processus d'interaction des molécules avec la paroi ne comportait que la première étape ; cela reviendrait à supposer qu'après choc la molécule adhère à la paroi. Les molécules du groupe i qui heurtent l'aire σ au cours du temps dt possédaient avant choc une quantité de mouvement $z_i \boldsymbol{p}_i = \sigma n_i v_{ix} \boldsymbol{p}_i\,dt$, où $\boldsymbol{p}_i$ est la quantité de mouvement d'une molécule. Pour immobiliser ces molécules, la paroi doit exercer sur celles-ci une force $\boldsymbol{f}'_i$ dont l'impulsion est égale à $\boldsymbol{f}'_i\,dt = -\sigma n_i v_{ix} \boldsymbol{p}_i\,dt$. En inversant le sens du vecteur $\boldsymbol{f}'_i$ nous trouvons la force $\boldsymbol{f}_i = -\boldsymbol{f}'_i = \sigma n_i v_{ix} \boldsymbol{p}_i$ que les molécules du groupe i appliquent à l'aire σ lors de la première étape. La force $\boldsymbol{F}_1$ qu'exerce le gaz tout entier sur l'aire σ s'obtient en sommant les expressions ci-dessus pour les molécules de tous les groupes allant vers la paroi (pour ces molécules $v_{ix} > 0$) ; ainsi

$$\boldsymbol{F}_1 = \sum_{v_{ix}>0} \sigma n_i v_{ix} \boldsymbol{p}_i.$$

A cette force $\boldsymbol{F}_1$ on doit ajouter la force $\boldsymbol{F}_2$ qui agit sur l'aire σ pendant la deuxième étape du processus. La force $\boldsymbol{F}_2$ est analogue à la force de recul qu'éprouve une arme à feu. Le rôle de projectile est

assumé dans notre cas par les molécules s'éloignant de l'aire σ, donc les molécules pour lesquelles $v_{ix} < 0$. La force $\boldsymbol{F}_2$ est égale à

$$\boldsymbol{F}_2 = \sum_{v_{ix}<0} \sigma n_i v_{ix} \boldsymbol{p}_i.$$

La division de l'interaction en deux étapes n'est évidemment qu'un artifice de calcul. En réalité les forces $\boldsymbol{F}_1$ et $\boldsymbol{F}_2$ agissent simultanément et se composent pour donner la force résultante

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}_1 + \boldsymbol{F}_2 = \sigma \sum n_i v_{ix} \boldsymbol{p}_i.$$

La sommation est étendue ici à tous les groupes de molécules allant vers la paroi ou s'en éloignant.

La force $\boldsymbol{F}$ est normale à l'aire σ. Ce résultat tient au caractère désordonné de l'agitation thermique des molécules. En effet la composante de la force $\boldsymbol{F}$ suivant l'axe Y est égale à

$$F_y = \sigma \sum n_i v_{ix} p_{iy}.$$

Le mouvement des molécules étant désordonné, il y aura dans cette somme autant de termes positifs que de termes négatifs et en moyenne les termes positifs seront compensés par les termes négatifs et la somme sera nulle. Il en va de même pour la composante F_z. Pour la composante normale F_x égale à

$$F_x = \sigma \sum n_i v_{ix} p_{ix},$$

la somme n'est pas nulle, ses termes étant essentiellement positifs puisque les projections v_{ix} et p_{ix} sont toujours de même signe. En divisant la composante F_x par l'aire σ on trouve la pression du gaz sur la paroi

$$P = \sum n_i v_{ix} p_{ix}.$$

On peut simplifier cette expression en y introduisant la valeur moyenne du produit $v_x p_x$. La somme de ces produits pour les molécules de gaz contenues dans l'unité de volume est égale à $\sum n_i v_{ix} p_{ix}$. Pour trouver cette valeur moyenne il suffit de diviser cette somme par le nombre n de molécules contenues dans l'unité de volume:

$$\langle v_x p_x \rangle = \frac{1}{n} \sum n_i v_{ix} p_{ix} \tag{59.1}$$

(le symbole ⟨ ⟩ sert à indiquer la moyenne prise par rapport à l'ensemble des molécules). La pression P peut être représentée par

$$P = n \langle v_x p_x \rangle. \tag{59.2}$$

Par définition du produit scalaire

$$\boldsymbol{vp} = v_x p_x + v_y p_y + v_z p_z.$$

En prenant la moyenne de cette relation nous obtenons

$$\langle \boldsymbol{vp} \rangle = \langle v_x p_x \rangle + \langle v_y p_y \rangle + \langle v_z p_z \rangle.$$

L'agitation thermique étant un mouvement chaotique, toutes les vitesses des molécules de gaz sont équiprobables, ce qui implique que

$$\langle v_x p_x \rangle = \langle v_y p_y \rangle = \langle v_z p_z \rangle = \frac{1}{3} \langle vp \rangle. \tag{59.3}$$

On écrira donc

$$P = \frac{1}{3} n \langle vp \rangle. \tag{59.4}$$

En notant V le volume du vase renfermant le gaz et N le nombre total de molécules qui s'y trouvent, on a $n = N/V$. En portant cette valeur dans (59.4) on obtient

$$PV = \frac{1}{3} N \langle vp \rangle. \tag{59.5}$$

4. En déduisant les formules (59.4) et (59.5) on n'a pas tenu compte des chocs entre les molécules. Tant que la densité du gaz n'est pas très grande, les chocs intermoléculaires n'affectent pratiquement pas le résultat final. A la suite des chocs intermoléculaires les molécules ne font que passer d'un groupe de vitesse à un autre, de sorte que la composition de tous les groupes varie rapidement et continuellement. Or, pour le calcul de P, peu importe quelles molécules individuelles entrent dans la composition de chaque groupe de vitesse. La seule chose qui importe est le *nombre moyen* des molécules appartenant aux différents groupes. Si le gaz se trouve dans un état permanent, hypothèse nécessaire pour établir les formules (59.4) et (59.5), le nombre moyen de molécules contenues dans chaque groupe est invariable. Par suite la valeur moyenne de la somme $\sum n_i (v_i p_i)$ et la pression P sont également invariables.

Cependant les chocs intermoléculaires introduisent des changements qualitatifs dans l'interprétation physique de la pression P. Tant qu'on ne tenait pas compte des chocs entre les molécules, on pouvait poser que les interactions mutuelles des molécules étaient nulles. La grandeur P n'avait alors qu'une seule signification : elle représentait la *pression exercée par le gaz sur la paroi.* En présence d'interactions entre les molécules apparaissent des forces d'interaction entre les parties macroscopiques du gaz. Toute partie macroscopique du gaz peut maintenant jouer le rôle de paroi vis-à-vis de la partie contiguë du même gaz. Dans ces conditions la pression P a encore la signification d'une *pression intérieure* par l'intermédiaire de laquelle les parties macroscopiques contiguës du gaz exercent les unes sur les autres des forces d'interactions. C'est justement cette signification que l'on donne à la pression P en hydrodynamique et en aérodynamique.

5. Les formules (59.4) et (59.5) sont aussi bien vérifiées pour les mouvements non relativistes que pour les mouvements relativistes des molécules. Dans le cas de mouvements non relativistes la masse

m de la molécule peut être considérée comme constante. En posant $p = mv$ dans les formules (59.4) et (59.5) on obtient

$$P = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle, \qquad (59.6)$$

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle. \qquad (59.7)$$

Ces formules supposent que les molécules sont des *points matériels dénués de toute structure interne.* Dans ce qui précède on n'avait tenu compte ni de la rotation des molécules, ni des mouvements intramoléculaires. Or, lors des chocs, les vitesses de rotation des molécules peuvent varier. Les molécules peuvent passer à un état excité ou revenir d'un état excité à l'état normal. Cependant ces processus ne jouent aucun rôle s'il s'agit du calcul de la pression d'un gaz. La seule chose qui compte est la variation de la *quantité de mouvement de translation des molécules* accompagnant leurs chocs contre la paroi. Cette quantité de mouvement est égale au produit de la masse de la molécule par la variation de vitesse de son centre de masse. C'est pour cela que les formules (59.6) et (59.7) restent en vigueur. La seule chose qui importe est d'entendre par v la vitesse du mouvement de translation de la molécule (plus exactement de son centre de masse). On peut donc mettre la formule (59.7) sous la forme

$$PV = \frac{2}{3} \langle E_{\text{trans}} \rangle, \qquad (59.8)$$

où $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ est la valeur moyenne de la somme des énergies cinétiques du mouvement de translation de toutes les molécules de gaz. Pendant les chocs les énergies des mouvements de rotation et intramoléculaire peuvent se transformer en énergie du mouvement de translation et inversement. Néanmoins, dans l'état permanent, la valeur moyenne de E_{trans} reste constante.

Le procédé utilisé pour établir la formule (59.8) montre clairement qu'elle s'applique aussi bien à un gaz homogène qu'à un mélange de gaz différents. Dans ce dernier cas E_{trans} représente toujours la somme des énergies cinétiques du mouvement de translation des molécules de tous les gaz contenus dans le vase. Il résulte ainsi de ce qui précède que notre modèle de gaz sans interactions intermoléculaires est régi par la loi de Dalton : *la pression d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles des gaz constituants.*

§ 60. Vitesses du mouvement thermique des molécules gazeuses

1. Les formules que nous venons d'établir permettent de se faire une idée des vitesses du mouvement thermique des molécules gazeuses. Ces vitesses sont différentes ; on trouve des molécules lentes dont

la vitesse est voisine de zéro ; on en trouve d'autres dont les vitesses sont beaucoup plus grandes que les vitesses moyennes du mouvement moléculaire. Entre ces valeurs limites les vitesses des molécules peuvent prendre, avec des probabilités différentes, toute valeur intermédiaire. Nous exposerons la loi de répartition des vitesses des molécules gazeuses au § 72. Pour se faire une première idée des vitesses des molécules gazeuses, on peut utiliser certaines valeurs moyennes que l'on calcule par des règles spéciales. Considérons tout d'abord la *vitesse quadratique moyenne*

$$\bar{v}_{qu} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}, \tag{60.1}$$

qui est la racine carrée de la valeur moyenne du carré de la vitesse de translation de la molécule. Rappelons que pour trouver $\langle v^2 \rangle$ on doit élever au carré les vitesses de toutes les molécules, sommer les résultats et diviser la somme par le nombre total de molécules. On doit distinguer entre la vitesse quadratique moyenne et la *vitesse arithmétique moyenne* ou plus simplement la *vitesse moyenne* $\bar{v}$ de la molécule. On définit cette dernière comme le quotient de la somme des vitesses absolues de toutes les molécules gazeuses par leur nombre total. Nous montrerons au § 73 que les quantités $\bar{v}_{qu}$ et $\bar{v}$ ne se distinguent l'une de l'autre que par un facteur numérique peu différent de l'unité. Pour $\bar{v}_{qu}$ la formule (59.6) donne

$$\bar{v}_{qu} = \sqrt{3 \frac{P}{\rho}}. \tag{60.2}$$

La vitesse $\bar{v}_{qu}$ est du même ordre de grandeur que la célérité du son dans le gaz $c = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}}$. Ces deux vitesses sont liées par la relation

$$\bar{v}_{qu} = c \sqrt{\frac{3}{\gamma}}. \tag{60.3}$$

On pouvait s'attendre à des relations de ce type, puisque dans une onde sonore les perturbations sont transmises par des molécules se déplaçant à des vitesses thermiques. C'est pour cela que la célérité du son doit être du même ordre de grandeur que la vitesse moyenne du mouvement thermique des molécules. Il en est de même de la vitesse d'écoulement du gaz dans le vide, que nous avons calculée au § 26.

2. Connaissant P et ρ à une certaine température, il est facile de calculer la vitesse quadratique moyenne $\bar{v}_{qu}$ à cette même température. Il est cependant plus commode de transformer d'abord la formule (60.2) à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits $\frac{P}{\rho} = \frac{1}{\mu} RT$. On obtient ainsi

$$\bar{v}_{qu} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \tag{60.4}$$

Ainsi, pour l'hydrogène moléculaire ($\mu = 2 \cdot 1{,}008$) à 0 °C cette formule donne

$$\bar{v}_{qu} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}3143 \cdot 10^7 \cdot 273{,}15}{2 \cdot 1{,}008}} = 183\,800 \text{ cm/s} = 1838 \text{ m/s}.$$

Pour l'azote on trouve $\bar{v}_{qu} = 493$ m/s, pour l'oxygène $\bar{v}_{qu} = 461$ m/s, etc.

3. Dans les études expérimentales sur les jets atomiques et moléculaires on a obtenu des vitesses de même ordre de grandeur. La longueur de libre parcours moyen d'une molécule au sein d'un gaz, qui est la distance moyenne qu'elle peut parcourir entre deux chocs successifs, est à la pression normale de l'ordre de 10^{-5} cm. Sous une pression de 1 mm Hg cette longueur est de l'ordre de 10^{-2} cm et sous une pression de 10^{-6} mm Hg elle est de l'ordre de 10^4 cm = 100 m (cf. § 86). Dans un vide poussé les molécules gazeuses se meuvent sans subir pratiquement de collisions avec d'autres molécules. Elles n'entrent en collision qu'avec les parois de la cloche. C'est cette circonstance que l'on met à profit pour produire des jets atomiques et moléculaires par vaporisation des métaux ou d'autres substances dans un haut vide.

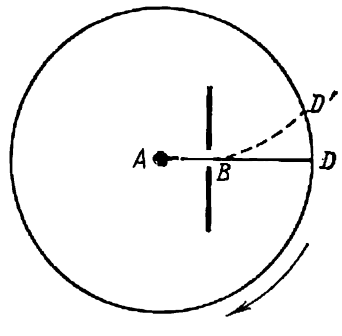


Fig. 44

La première mesure directe des vitesses des atomes dans un jet atomique a été réalisée en 1920 par O. Stern (1888-1969). Le schéma de principe de cette expérience devenue classique est représenté sur la figure 44. Un fil de platine A recouvert d'une couche mince d'argent était tendu suivant l'axe du cylindre C. L'espace à l'intérieur du cylindre était évacué à l'aide de pompes à vide jusqu'à 10^{-5}-10^{-6} mm Hg. En faisant passer un courant électrique à travers le fil de platine, on le portait à une température supérieure au point de fusion de l'argent (961,9 °C). L'argent se vaporisait intensément et les atomes d'argent s'échappaient suivant des trajectoires linéaires allant de A à la surface intérieure du cylindre C dont les parois étaient refroidies par circulation d'eau pour faciliter la condensation des atomes d'argent. On disposait sur le trajet des atomes vaporisés un écran percé d'une fente B qui permettait de dégager un mince pinceau atomique. Les atomes de ce pinceau étaient condensés sur une plaque de condensation attachée à la paroi interne du cylindre (non représentée sur la figure). Le cylindre, avec le fil et l'écran, pouvait être mis en rotation rapide avec une vitesse angulaire de l'ordre de 2500 à 2700 tours/mn. Lorsque le système était immobile

les atomes d'argent passant par la fente B tombaient sur la plaque de réception et s'y condensaient en formant une image nette de la fente B sous forme d'une bande D se trouvant dans le plan contenant le fil A et la fente B. Ensuite on mettait le système en rotation et l'image de la fente se déplaçait en D'. Notons s la distance entre les images D et D', mesurée suivant la surface incurvée de la plaque de réception. Cette distance est évidemment $s = V\tau$, où $V = \omega R$ est la vitesse linéaire des points de la surface du cylindre en rotation, R son rayon, ω la vitesse angulaire de rotation. La quantité τ est le temps que mettent les atomes d'argent pour parcourir la distance BD que nous noterons l. On a alors $\tau = l/v$, v étant la vitesse des atomes d'argent. Ainsi $s = \omega Rl/v$, d'où

$$v = \frac{\omega Rl}{s}. \qquad (60.5)$$

Dans les expériences de Stern l'image D était nette et l'image D' toujours diffuse. Ce fait témoigne de ce que les atomes du faisceau atomique se meuvent avec des vitesses différentes. La formule (60.5) donne une vitesse moyenne si on entend par s la distance entre les centres des bandes D et D' mesurée le long de l'arc de cercle correspondant. En pratique, pour réaliser ces mesures, il vaut mieux mettre l'appareil en rotation d'abord dans un sens, puis dans le sens inverse et mesurer la distance entre les centres des images obtenues de la fente B. Dans les expériences de Stern la température maximale était égale à 1200 °C et on obtenait pour v des valeurs comprises entre 560 et 640 m/s peu différentes de la vitesse quadratique moyenne de 584 m/s calculée par la formule (60.4). Ces résultats sont en accord qualitatif avec les conclusions de la théorie cinétique des gaz.

§ 61. Pression du gaz de photons

Les formules (59.6) et (59.7) sont essentiellement non relativistes en ce sens qu'elles ne sont valables que pour des vitesses thermiques moyennes très petites par rapport à la vitesse de la lumière. Les formules (59.4) et (59.5) ne présentent pas cette restriction. Lorsque la vitesse des particules gazeuses devient comparable à la vitesse de la lumière, on dit qu'il s'agit d'un gaz *relativiste*. Dans les conditions terrestres ce cas ne se réalise que pour le *gaz de photons* se déplaçant de façon désordonnée dans toutes les directions possibles. *Le gaz de photons est toujours relativiste* puisque les photons se meuvent à la vitesse de la lumière.

Soit une cavité dont les parois sont construites avec un matériau quelconque et sont maintenues à température constante. Les parois émettent et absorbent des photons et c'est ainsi que se forme le gaz photonique. Chaque fois qu'un photon est absorbé ou réfléchi par la

paroi, il transmet une certaine impulsion à cette paroi. Lorsque la paroi émet un photon, elle éprouve un recul. Ces différents processus déterminent l'apparition d'une pression de gaz photonique sur les parois de la cavité. Comme on suppose que le gaz photonique est isotrope en ce sens que toutes les directions de propagation des photons sont également probables, on peut utiliser la formule (59.5) pour calculer la pression qu'ils exercent sur les parois de la cavité. L'énergie ε du photon est liée à son impulsion par la relation $p = \varepsilon/c$; la vitesse des photons $v = c$, c étant la vitesse de la lumière. La formule (59.5) s'écrit donc

$$PV = 1/3 \langle N\varepsilon \rangle = 1/3 \overline{E}, \tag{61.1}$$

où N est le nombre total de photons contenus dans la cavité et $\overline{E}$ est l'énergie moyenne du gaz photonique tout entier. *La pression du gaz photonique est égale au tiers de la densité de l'énergie de rayonnement dans la cavité*. La formule (61.1) tout en étant similaire à (59.8) s'en distingue par son facteur. Cette différence est déterminée par des relations différentes entre l'énergie et l'impulsion d'une particule non relativiste et celles du photon.

A la différence des gaz usuels, où les molécules ne peuvent être ni créées ni détruites, le nombre N de photons dans la cavité est une quantité variable, car les photons peuvent être émis et absorbés par les parois de la cavité. On ne peut donc exprimer l'énergie moyenne du rayonnement dans la cavité par la formule $\overline{E} = N\overline{\varepsilon}$; on doit la remplacer par $\overline{E} = \langle N\varepsilon \rangle$ qui figure justement dans (61.1).

Le facteur 1/3 est apparu dans la formule (61.1) parce que nous avons supposé que le rayonnement dans la cavité était *isotrope*. La répartition de l'énergie de rayonnement dans le spectre de fréquence ne joue aucun rôle, et la seule chose qui importe est l'isotropie du rayonnement. Si le rayonnement n'est pas isotrope, la forme de la formule (61.1) se conserve, mais la valeur du facteur numérique sera différente. Par exemple, si le rayonnement tombe normalement sur une paroi qui le réfléchit normalement, on aura $PV = \overline{E}$.

La formule (61.1) joue un rôle important dans la théorie du rayonnement thermique.

§ 62. Interprétation de la température dans la théorie cinétique. Répartition uniforme de l'énergie cinétique du mouvement thermique entre les degrés de liberté de translation

1. Voyons comment on interprète la température en théorie cinétique. Prenons un cylindre divisé en deux compartiments par un piston AB mobile et dénué de frottement (fig. 45). De part et d'autre du piston se trouvent des gaz parfaits identiques ou diffé-

rents. Nous désignerons par l'indice 1 les grandeurs caractéristiques du premier gaz et par l'indice 2 celles du second gaz. Pour que le piston soit en équilibre mécanique, il faut que les pressions des gaz soient égales: $P_1 = P_2$ ou $1/3\ n_1 m_1 \overline{v_1^2} = 1/3\ n_2 m_2 \overline{v_2^2}$. Mais pour que cet équilibre puisse subsister longtemps, il faut encore que les températures des gaz soient les mêmes: $T_1 = T_2$. Si nous supposons que $T_1 > T_2$, il se produira une égalisation de la température qui entraînera un refroidissement du premier gaz et un échauffement du second. Dans le compartiment de gauche la pression diminuera et augmentera dans le compartiment de droite. En conséquence le piston se déplacera de droite à gauche. Pendant l'échange de chaleur les molécules des deux gaz échangeront de l'énergie cinétique. Pour mettre en évidence la signification physique de la température qui est un paramètre macroscopique, nous allons considérer l'échange de chaleur du point de vue moléculaire.

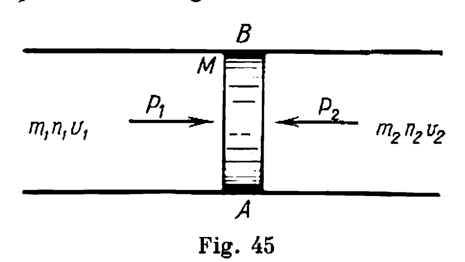


Fig. 45

2. La vitesse et les autres grandeurs caractérisant le processus d'échange de chaleur varient lorsqu'on modifie le matériau et les dimensions du piston, mais le résultat final, qui seul nous intéresse maintenant, ne change pas. On peut donc, afin de simplifier les calculs, idéaliser le problème en faisant abstraction de la structure moléculaire du piston. Nous considérerons ce dernier comme un corps massif parfaitement lisse assurant l'élasticité des chocs avec les molécules. Le piston subit des chocs moléculaires des deux côtés; en moyenne ces chocs bilatéraux se compensent mais les forces instantanées des chocs individuels appliquées aux deux faces du piston ne s'équilibrent pas. De ce fait le piston est animé d'un mouvement thermique désordonné de va-et-vient. Dans notre modèle idéalisé c'est cet effet qui détermine la possibilité d'un échange d'énergie cinétique des mouvements thermiques des deux gaz.

Considérons le cas où les gaz contenus dans les deux compartiments sont à tel point raréfiés qu'à tout instant une seule molécule vient heurter le piston. Les processus de collisions faisant intervenir simultanément deux ou plusieurs molécules sont tellement rares qu'on peut les négliger complètement. Les résultats définitifs auxquels nous aboutirons ne sont absolument pas affectés par cette simplification que nous lèverons d'ailleurs au paragraphe suivant.

Considérons le choc d'une molécule du premier gaz contre le piston en mouvement. Le piston ne peut se déplacer que suivant l'axe du cylindre que nous confondrons avec l'axe X. Soient u la

vitesse du piston avant choc et u' sa vitesse après choc. Notons v_{1x} et v'_{1x} les composantes correspondantes de la vitesse de la molécule incidente. Notons M la masse du piston. Pendant le choc il y a conservation de l'impulsion et comme le choc est élastique il y a aussi conservation de l'énergie cinétique:

$$m_1 v_{1x} + Mu = m_1 v'_{1x} + Mu',$$
$$\frac{m_1}{2} v_{1x}^2 + \frac{M}{2} u^2 = \frac{m_1}{2} v_{1x}^{\prime 2} + \frac{M}{2} u'^2.$$

Ce sont exactement les mêmes équations que celles que l'on utilise en mécanique dans le problème du choc mutuel de deux billes parfaitement élastiques. On en tire

$$v'_{1x} = \frac{2Mu - (M - m_1) v_{1x}}{M + m_1},$$

ainsi que l'énergie cinétique du mouvement de la molécule le long de l'axe X après le choc

$$\frac{m_1 v_{1x}^{\prime 2}}{2} = \frac{m_1}{2} \frac{4M^2u^2 - 4M(M - m_1) uv_{1x} + (M - m_1)^2 v_{1x}^2}{(M + m_1)^2}.$$

Ecrivons cette relation pour chacune des molécules du premier gaz heurtant le piston, sommons sur toutes les collisions et divisons le résultat par le nombre de chocs. Bref, nous prendrons la moyenne sur tous les chocs. Lorsque le système tout entier aura atteint un état permanent (ce qui signifie que le processus d'échange de chaleur aura pris fin), la vitesse moyenne du piston deviendra nulle. Le piston sera soumis à des oscillations désordonnées autour de sa position d'équilibre, de sorte que les valeurs positives et négatives de sa vitesse u seront équiprobables. La moyenne du produit uv_{1x} sera donc nulle, ce qui permet d'écrire pour l'énergie cinétique moyenne de la molécule après choc l'expression suivante:

$$\frac{m_1}{2} \langle v_{1x}^{\prime 2} \rangle = \frac{m_1}{2} \frac{4M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m_1)^2 \langle v_{1x}^2 \rangle}{(M + m_1)^2}.$$

Lorsque l'énergie cinétique moyenne des molécules ne varie pas après réflexion sur le piston, il n'y aura plus d'échange de chaleur entre les deux gaz. Par conséquent à l'état permanent l'expression ci-dessus doit être égale à l'énergie cinétique moyenne de la molécule avant choc $\frac{m_1}{2} \langle v_{1x}^2 \rangle$. On obtient ainsi

$$\frac{4M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m_1)^2 \langle v_{1x}^2 \rangle}{(M + m_1)^2} = \langle v_{1x}^2 \rangle.$$

Après simplification on en tire

$$\frac{m_1 \langle v_{1x}^2 \rangle}{2} = \frac{M \langle u^2 \rangle}{2}. \qquad (62.1)$$

Il est bien évident que le même raisonnement vaut pour l'autre gaz, c'est-à-dire

$$\frac{m_2 \langle v_{2x}^2 \rangle}{2} = \frac{M \langle u^2 \rangle}{2}. \qquad (62.2)$$

Il en résulte que

$$1/2\, m_1 \langle v_{1x}^2 \rangle = 1/2\, m_2 \langle v_{2x}^2 \rangle. \qquad (62.3)$$

Le mouvement thermique des molécules gazeuses étant chaotique, toutes les directions de mouvement sont équiprobables. On écrira donc

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle,$$

et par suite

$$1/2\, m_1 \langle v_1^2 \rangle = 1/2\, m_2 \langle v_2^2 \rangle. \qquad (62.4)$$

Nous avons démontré ainsi qu'à *l'état d'équilibre thermique toutes les molécules gazeuses ont la même énergie cinétique moyenne.*

3. Nous voyons ainsi que l'énergie cinétique moyenne $\bar{\varepsilon}_{\text{trans}}$ du mouvement de translation des molécules gazeuses possède la *propriété essentielle de la température*: à l'état d'équilibre thermique cette énergie cinétique moyenne est la même pour toutes les molécules des gaz en contact thermique et pour les différentes molécules d'un mélange gazeux. Comme cette énergie cinétique $\bar{\varepsilon}_{\text{trans}}$ ne dépend ni de la masse ni de la structure interne des molécules, on peut la prendre elle-même ou n'importe laquelle de ses fonctions monotones pour mesure de la température du gaz et de tout corps qui est en équilibre thermique avec ce gaz. Il est commode de prendre pour mesure de la température la quantité

$$\Theta = 2/3\, \bar{\varepsilon}_{\text{trans}}, \qquad (62.5)$$

puisqu'alors la formule (59.8) devient

$$PV = 2/3\, N \bar{\varepsilon}_{\text{trans}} = N\Theta, \qquad (62.6)$$

forme qui rappelle celle de l'équation de Clapeyron $PV = RT$.

De cette interprétation cinétique de la température on peut déduire la loi d'Avogadro. Considérons deux gaz parfaits 1 et 2 et écrivons

$$P_1 V_1 = N_1 \Theta_1, \quad P_2 V_2 = N_2 \Theta_2.$$

Si $P_1 = P_2$, $V_1 = V_2$, $\Theta_1 = \Theta_2$, il résulte de ces équations que $N_1 = N_2$. Des volumes égaux de gaz parfaits, dans les mêmes con-

ditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules. C'est la loi d'Avogadro.

La quantité Θ définie par la formule (62.5) s'appelle *température énergétique* ou encore *cinétique*. On la mesure dans les mêmes unités que l'énergie, par exemple en joules ou en ergs. Pour établir une relation entre la température cinétique Θ et la température thermodynamique absolue T on fera parcourir un cycle de Carnot à un gaz monoatomique parfait. L'énergie interne U d'un tel gaz ne comporte que l'énergie cinétique des mouvements de translation de ses molécules. Elle est égale à $U = N\overline{\varepsilon}_{\text{trans}} = 3/2\,N\Theta$ et ne dépend donc que de la température Θ. On peut donc reprendre les raisonnements du § 32 qui servirent à établir une relation entre les échelles de température thermodynamique et de gaz parfaits. On trouve ainsi

$$\frac{\Theta_1}{T_1} = \frac{\Theta_2}{T_2}.$$

Par conséquent le rapport Θ/T est une constante universelle dont la valeur ne dépend que du choix des unités de mesure pour Θ et T. On l'appelle la *constante de Boltzmann*. C'est une des plus importantes constantes fondamentales de la Physique. On la note généralement k. Ainsi par définition

$$\Theta = kT. \tag{62.7}$$

Nous décrirons dans ce qui suit certaines méthodes expérimentales de détermination de la constante de Boltzmann. Selon les données actuelles

$$k = (1{,}380622 \pm 0{,}000059)\cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}} = \\ = (1{,}380622 \pm 0{,}000059)\cdot 10^{-16}\ \mathrm{ergs\cdot K^{-1}}.$$

4. Notons N le nombre de molécules contenues dans une mole. C'est une constante universelle que l'on appelle *nombre d'Avogadro*. Prenons une mole d'un gaz parfait. On peut écrire pour cette mole de gaz, d'une part, la relation (62.6) qui, compte tenu de (62.7), devient

$$PV = NkT, \tag{62.8}$$

et, d'autre part, l'équation de Clapeyron $PV = RT$. En égalant ces deux équations on trouve

$$R = Nk. \tag{62.9}$$

Cette relation permet de définir la constante de Boltzmann k comme la *constante universelle des gaz rapportée à une molécule de gaz*. Les valeurs de R et de k étant connues, la formule (62.9) permet de trouver le nombre d'Avogadro. Selon les données actuelles $N = R/k = (6{,}022169 \pm 0{,}000040)\cdot 10^{23}$ mole^{-1}.

5. L'échelle énergétique de température dans laquelle la quantité Θ joue le rôle de température est en théorie l'échelle la plus parfaite.

Elle ne diffère de l'échelle thermodynamique que par la dimension et l'unité de la température. Dans l'échelle énergétique la température est mesurée avec les mêmes unités que l'énergie. Le fait que l'on utilise pour mesurer la température une unité spéciale — le degré, tient à des circonstances historiques. D'autre part, les unités énergétiques de température, le joule et l'erg, sont trop grandes pour les températures usuelles. Pour la mesure des très hautes températures il est commode d'utiliser une autre unité d'énergie — l'*électron-volt*. Nous avons déjà indiqué qu'à 1000-3000 K les molécules gazeuses se dissocient et au-dessus de 10 000 K les atomes s'ionisent. *On entend par températures très hautes les températures où l'ionisation devient importante.* On mesure habituellement les énergies d'ionisation en électrons-volts. *L'électron-volt est l'énergie qu'acquiert un électron accéléré sous une différence de potentiel de 1 volt.* L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène vaut 13,56 eV. Elle est de même ordre de grandeur pour les autres atomes. Ce sont les gaz rares qui présentent les plus grandes énergies d'ionisation et ce sont les atomes des métaux alcalins qui se caractérisent par les plus faibles énergies d'ionisation. Ainsi l'énergie d'ionisation est d'une dizaine d'électrons-volts et c'est pour cela que cette unité est commode pour mesurer les très hautes températures. Comme la charge de l'électron $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C, $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J $= 1,6 \cdot 10^{-12}$ erg. En utilisant la valeur de la constante de Boltzmann on en tire:

$$1\text{eV} = \frac{1,6 \cdot 10^{-12}}{1,38 \cdot 10^{-16}} = 1,16 \cdot 10^{4} \text{ K}.$$

Mille électrons-volts constituent un *kiloélectron-volt*. Les températures qui se développent lors de l'explosion d'une bombe atomique ou d'une bombe H sont de l'ordre de 10 keV $\approx 10^{8}$ degrés. Pour initier les *réactions thermonucléaires* il faut échauffer le plasma à des températures de cet ordre. On désigne par réactions thermonucléaires les processus de fusion ou de désintégration des noyaux atomiques qui sont déterminés par les chocs des noyaux portés à de telles températures.

PROBLÈMES

1. Combien de molécules renferme un gramme d'eau?

Réponse. $3,34 \cdot 10^{22}$.

2. Combien de molécules renferme un centimètre cube d'air à pression normale et à 0 °C?

Réponse. $2,7 \cdot 10^{19}$.

3. Imaginons que toutes les molécules d'eau se trouvant dans un verre aient été marquées. Ensuite on vide le verre dans un conduit d'évacuation de l'eau. Au bout d'un temps assez long l'eau se trouve mélangée avec toute l'eau existant sur Terre. Combien de molécules marquées retrouvera-t-on dans un verre rempli par de l'eau de robinet?

Réponse. $\sim 10^{4}$.

§ 63. Répartition uniforme de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté

1. Les formules (62.1), (62.2) et (62.3) montrent qu'à l'état d'équilibre thermique l'énergie cinétique moyenne du mouvement du piston suivant l'axe du cylindre est égale à l'énergie cinétique moyenne du mouvement des molécules gazeuses le long de cette même direction. Si on néglige sa structure moléculaire, le piston est un système mécanique à un degré de liberté, puisque sa position est définie par la seule coordonnée x. La molécule, dont on négligerait la structure interne, possède *trois degrés de liberté de translation*, puisque sa position dans l'espace est définie par trois coordonnées x, y, z. Le mouvement thermique étant parfaitement désordonné, toutes les directions des vitesses des molécules sont équiprobables. Les énergies cinétiques des mouvements d'une molécule le long des axes X, Y, Z sont en moyenne égales. On en conclut que dans un état d'équilibre thermique, à chaque degré de liberté de translation de la molécule et du piston revient la même énergie cinétique moyenne. Il est facile de calculer cette énergie cinétique moyenne en remarquant que d'après la formule (62.5) l'énergie cinétique totale d'une molécule est égale à $\overline{\varepsilon}_{\text{trans}} = 3/2\ \Theta = 3/2\, kT$. Cette énergie se répartit uniformément entre les trois degrés de liberté de la molécule. Il en résulte qu'*à chaque degré de liberté de translation de la molécule revient en moyenne une énergie cinétique égale à* $\overline{\varepsilon}_{\text{cin}} = \frac{1}{2}\Theta = \frac{1}{2}kT$.

2. Nous avons supposé plus haut que le piston se déplaçait librement dans le cylindre. Cette condition n'est pas essentielle pour le résultat final. On peut imaginer que le piston est retenu dans sa position d'équilibre par un ressort. A l'état d'équilibre thermique l'énergie cinétique moyenne du piston sera toujours égale à $1/2\ kT$. En effet la période propre des oscillations du piston sur le ressort est très grande vis-à-vis de la durée du choc de la molécule contre le piston. La présence du ressort ne peut pas affecter l'acte de collision entre la molécule et le piston, ce dernier se comportant dans cet acte comme s'il était libre. Mais en présence du ressort le piston possédera de l'*énergie potentielle* qui variera de façon rapide et irrégulière sous l'action des chocs des molécules ambiantes. Supposons que la force active est une force quasi élastique, donc proportionnelle au déplacement du piston par rapport à sa position d'équilibre. Calculons la valeur moyenne de l'énergie potentielle du piston dans l'état d'équilibre thermique. Soit α le coefficient d'élasticité du ressort. Les oscillations libres du piston seront harmoniques: $x = a \cos(\omega t + \delta)$ de pulsation $\omega = \sqrt{\alpha/M}$. L'énergie potentielle du piston est

$$\varepsilon_{\text{pot}} = 1/2\ \alpha x^2 = 1/2\ \alpha a^2 \cos^2(\omega t + \delta),$$

et son énergie cinétique est

$$\varepsilon_{\text{cin}} = 1/2\, M\dot{x}^2 = 1/2\, Ma^2\omega^2 \sin^2(\omega t + \delta) = 1/2\, \alpha a^2 \sin^2(\omega t + \delta).$$

Ecrivons ces expressions comme suit:

$$\varepsilon_{\text{pot}} = 1/4\, \alpha a^2 [1 + \cos 2(\omega t + \delta)],$$

$$\varepsilon_{\text{cin}} = 1/4\, \alpha a^2 [1 - \cos 2(\omega t + \delta)].$$

Les valeurs positives et négatives du cosinus étant équiprobables, la valeur moyenne de celui-ci est nulle. Ainsi

$$\overline{\varepsilon}_{\text{pot}} = \overline{\varepsilon}_{\text{cin}} = 1/4\, \alpha \overline{a^2}. \tag{63.1}$$

On en tire $\langle \varepsilon_{\text{pot}} \rangle = 1/2\, kT$. Ainsi *les valeurs moyennes des énergies cinétique et potentielle sont les mêmes*. Si la force retenant le piston n'était pas quasi élastique, le résultat obtenu serait erroné.

3. La présence du piston ne peut influer sur la répartition finale de l'énergie entre les gaz se trouvant de part et d'autre de celui-ci. Si on enlevait le piston, l'échange d'énergie entre les deux gaz s'effectuerait au moyen de chocs directs entre les molécules du gaz 1 et les molécules du gaz 2. L'effet se trouve compliqué par le mélange (la diffusion) des gaz, mais à l'état d'équilibre thermique les énergies cinétiques moyennes des mouvements de translation des molécules des deux gaz seront les mêmes. Cette conclusion s'applique au mélange d'un nombre quelconque de gaz différents.

4. Tenons compte maintenant de la structure moléculaire du piston et calculons l'énergie cinétique moyenne de translation de ses molécules. En notant u la vitesse du centre de masse du piston, on a

$$u = \frac{1}{M} \sum m_i u_i,$$

où m_i est la masse des molécules du piston et u_i sont leurs vitesses le long de l'axe X. (On devrait écrire non pas u_i mais u_{ix}, mais on évite de le faire pour ne pas encombrer l'écriture.) En élevant au carré on obtient

$$1/2\, Mu^2 = \frac{1}{2M} \sum m_i m_j u_i u_j.$$

Calculons la moyenne de cette expression dans le temps. Le mouvement des molécules du piston étant absolument désordonné $\langle u_i u_j \rangle = 0$ lorsque $i \neq j$. On ne retiendra dans la somme que les termes pour lesquels $i = j$. On obtient ainsi

$$1/2\, M \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle u_i^2 \rangle. \tag{63.2}$$

Nous avons établi plus haut que $1/2\ M \langle u^2 \rangle = 1/2\, kT$, par conséquent

$$\frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle u_i^2 \rangle = 1/2\, kT. \tag{63.3}$$

Si nous supposons maintenant que toutes les molécules du piston sont identiques, leurs masses m_i seront les mêmes et $\sum m_i^2 \langle u_i^2 \rangle = N m_i^2 \langle u_i^2 \rangle$, où $N = M/m_i$ est le nombre total des molécules du piston. On obtient alors

$$1/2\, m_i \langle u_i^2 \rangle = 1/2\, kT. \qquad (63.4)$$

Nous voyons que pour les molécules du piston la répartition de l'énergie cinétique entre leurs degrés de liberté est uniforme : à chaque degré de liberté de translation revient en moyenne une énergie cinétique égale à $1/2\, kT$. Il est bien évident que du fait du caractère désordonné de l'agitation thermique, le résultat est valable pour les énergies de mouvement des molécules dans toutes les directions. Le fait d'avoir admis que toutes les molécules du piston étaient identiques ne présente aucune importance.

5. Ce raisonnement permet de se débarrasser de la restriction que nous avons imposée au paragraphe précédent relativement à la densité des gaz. Remplaçons en effet le piston massif par un gaz aussi dense qu'on le voudra, enfermé entre deux parois rigides et appliquons aux molécules de ce gaz la formule (63.4). Nous constaterons alors que le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté reste valable quelle que soit la densité du gaz.

6. Il n'est pas du tout nécessaire de rapporter nos considérations au piston. Quel que soit le corps considéré, à condition qu'il se trouve dans un état d'équilibre thermique, chaque degré de liberté de translation possède en moyenne la même énergie cinétique $1/2\, kT$. En utilisant ce théorème et en refaisant à rebours les développements qui avaient conduit à la formule (63.2), on arrive à un nouveau résultat essentiel. Considérons un corps macroscopique quel qu'il soit qui, immergé dans un milieu liquide ou gazeux, peut s'y déplacer librement en tous sens. Nous supposerons qu'il n'y a ni force de pesanteur ni aucun autre champ de force et que le corps reste dans sa position d'équilibre sous l'action d'une force quelconque telle que la force de poussée d'Archimède, la force élastique d'un ressort, etc. Dans tous ces cas le centre de masse du corps sera animé d'agitations thermiques désordonnées dont la vitesse V satisfait à l'équation

$$1/2\, M \langle V^2 \rangle = \frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle v_i^2 \rangle.$$

Dans ce qui précède nous avons supposé connu le premier membre de cette égalité. Maintenant nous connaissons le second membre et nous voulons déterminer le premier. Comme toute molécule possède trois degrés de liberté de translation, on a $1/2\, m_i \langle v_i^2 \rangle = 3/2\, kT$ et par suite

$$\frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle v_i^2 \rangle = 3/2\, kT \frac{\sum m_i}{M} = 3/2\, kT,$$

ce qui donne

$$1/2\, M \langle V^2 \rangle = 3/2\, kT. \qquad (63.5)$$

Au mouvement de translation du centre de masse d'un corps macroscopique correspond en moyenne la même énergie 3/2 kT que celle qui revient au mouvement de translation d'une seule molécule. On peut donc dire que de ce point de vue tout corps macroscopique se comporte comme une molécule gigantesque.

Lorsqu'un corps tourne d'un bloc autour d'un axe immobile et qu'il se trouve dans un état d'équilibre thermique, il possède en moyenne une énergie cinétique égale à $1/2\, kT$. Pour le démontrer il suffit de remarquer que la vitesse angulaire Ω de rotation du corps autour d'un axe immobile est égale au quotient du moment cinétique du corps par son moment d'inertie I rapporté au même axe:

$$\Omega = \frac{\sum m_i r_i u_i}{I},$$

où u_i est la composante de la vitesse de la i-ème molécule suivant la normale à l'axe de rotation et au rayon vecteur r_i. Par analogie avec la formule (63.2) on obtient

$$1/2\, I \langle \Omega^2 \rangle = \frac{1}{2I} \sum m_i^2 r_i^2 \langle u_i^2 \rangle,$$

d'où

$$1/2\, I \langle \Omega^2 \rangle = 1/2\, kT \frac{\sum m_i r_i^2}{I} = 1/2\, kT.$$

7. Ces différentes considérations constituent autant d'arguments démontrant le *théorème classique de l'équipartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté* et précisant sa signification dans des cas particuliers. Nous donnons ci-après l'énoncé général de ce théorème sans en donner la démonstration. Au préalable il est utile de rappeler certaines notions de mécanique classique.

En théorie classique on assimile les atomes à des points matériels et tout corps macroscopique à un système de points matériels. Si N est le nombre de points matériels du système et qu'on n'impose aucun lien supplémentaire limitant la liberté de mouvement du système, on doit connaître $3N$ coordonnées pour fixer de façon univoque les positions de ces N points. La mécanique classique considère également des modèles mécaniques tels que les mouvements de leurs points matériels soient limités par des liens. En présence de liens le nombre de coordonnées indépendantes requises pour fixer univoquement les positions de tous les points matériels du système est plus petit. On choisira pour coordonnées indépendantes les coordonnées cartésiennes des points matériels servant à exprimer toutes les autres coordonnées. Le nombre f de ces coordonnées indépendantes s'appelle

nombre de degrés de liberté du système. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'utiliser des coordonnées rectangulaires. On peut fort bien prendre f quantités quelconques $q_1, q_2, \ldots, q_f$ qui permettent de caractériser univoquement la configuration du système. On appelle ces quantités des *coordonnées généralisées* et leurs dérivées par rapport au temps $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_f$ des *vitesses généralisées.*

Les rayons vecteurs $\boldsymbol{r}_i$ des points matériels du système sont des fonctions des coordonnées généralisées:

$$\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{r}_i (q_1, q_2, \ldots, q_f).$$

Par conséquent

$$\boldsymbol{v}_i = \dot{\boldsymbol{r}}_i = \frac{\partial \boldsymbol{r}_i}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \frac{\partial \boldsymbol{r}_i}{\partial q_2} \dot{q}_2 + \ldots + \frac{\partial \boldsymbol{r}_i}{\partial q_f} \dot{q}_f,$$

i.e. les vitesses usuelles $\boldsymbol{v}_i$ des points matériels sont des fonctions linéaires homogènes des vitesses généralisées $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_f$. Les coefficients figurant dans ces fonctions dépendent d'une façon générale de toutes les coordonnées généralisées du système mécanique. En utilisant l'expression de l'énergie cinétique du système nous obtenons

$$E_{\text{cin}} = 1/2 \sum_{i=1}^{N} m_i v_i^2 = 1/2 \sum_{i=1}^{f} \sum_{k=1}^{f} a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k. \tag{63.6}$$

L'énergie cinétique se présente sous forme d'une expression quadratique des vitesses généralisées $\dot{q}_i$. Les coefficients a_{ik} figurant dans cette expression dépendent en général des coordonnées généralisées $q_1, q_2, \ldots$

Dans le cas général les termes figurant dans la somme (63.6) sont des produits des différentes vitesses généralisées prises deux par deux. De ce fait ces termes ne peuvent être généralement interprétés comme les énergies cinétiques revenant à chaque degré de liberté du système. On peut cependant choisir des coordonnées généralisées telles que cette interprétation devienne possible. On démontre en mathématiques que par un choix convenable des coordonnées généralisées, la forme quadratique (63.6) peut toujours être *diagonalisée* et ne contiendra que des termes quadratiques, à l'exclusion de tous les produits des vitesses généralisées prises deux par deux. Avec un tel choix de coordonnées généralisées

$$E_{\text{cin}} = 1/2 \sum_{i=1}^{f} a_i \dot{q}_i^2, \tag{63.7}$$

où les coefficients a_i sont des fonctions des coordonnées généralisées. Si seul le i-ème degré de liberté est excité, la somme (63.7) se réduit à un seul terme $^1/_2\, a_i \dot{q}_i^2$ que l'on peut interpréter comme l'énergie cinétique revenant au i-ème degré de liberté. Ainsi, avec ce choix de coordonnées généralisées, l'énergie cinétique totale du système

se présente comme la somme des énergies cinétiques rapportées aux degrés de liberté individuels. Par exemple, en adoptant pour axes de coordonnées les axes principaux de rotation d'un corps solide, son énergie cinétique pourra être représentée à tout instant par l'expression

$$E_{\text{cin}} = \frac{M}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2}(I_x\dot{\varphi}_x^2 + I_y\dot{\varphi}_y^2 + I_z\dot{\varphi}_z^2),$$

où M est la masse du corps, x, y, z sont les coordonnées rectangulaires de son centre de masse, I_x, I_y, I_z les moments d'inertie du corps par rapport aux axes de coordonnées, $\dot{\varphi}_x$, $\dot{\varphi}_y$, $\dot{\varphi}_z$ les vitesses angulaires de rotation du corps par rapport aux mêmes axes.

Dans la théorie de la capacité calorifique que l'on exposera plus loin, on supposera que les coordonnées généralisées sont choisies de manière que l'énergie cinétique s'exprime par des formules de la forme (63.7), donc par la somme des termes quadratiques.

8. Du fait des interactions les énergies des particules correspondant aux mouvements thermiques doivent varier rapidement et de façon désordonnée au cours du temps. Par suite les termes de la somme (63.7) doivent varier eux aussi de façon désordonnée. La connaissance des valeurs moyennes des termes de cette somme est importante pour la théorie cinétique. Le principal théorème applicable aux systèmes classiques stipule qu'*à l'état d'équilibre thermique chaque degré de liberté possède en moyenne la même énergie cinétique*. Cette proposition est appelée *théorème sur l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté* d'un système. Initialement ce théorème fut démontré par Maxwell et Boltzmann dans des cas particuliers. La démonstration de ce théorème dans le cas général est donnée en mécanique statistique mais dépasse le cadre de notre cours. Aussi ferons-nous seulement remarquer que *cette démonstration se fonde*, d'une part, *sur l'hypothèse que les lois de la mécanique classique s'appliquent aux systèmes atomiques et moléculaires*, et d'autre part, sur une hypothèse de probabilité générale (*hypothèse* dite *ergodique*) que l'on doit adopter pour mettre en accord la physique statistique et la thermodynamique axiomatique.

A l'équilibre thermique l'énergie cinétique moyenne revenant à un degré de liberté d'un système atomique ou moléculaire est égale à $1/2\,kT$. Pour s'en rendre compte il suffit d'imaginer que le système considéré est en contact thermique avec un gaz monoatomique ayant même température que le système. Comme pour le gaz cette énergie est égale à $1/2\,kT$, le théorème de l'équipartition implique que n'importe quel degré de liberté du système doit avoir la même énergie.

Lorsque les coordonnées généralisées sont telles que dans (63.6) figurent également des produits de deux vitesses généralisées, il est superflu de parler de la répartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté, car le théorème de l'équipartition se trouve alors

généralisé. Puisque E_{cin} est une fonction homogène de second degré en vitesses généralisées, on a, conformément au théorème d'Euler

$$\sum_i \frac{\partial E_{\text{cin}}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = 2E_{\text{cin}}. \qquad (63.8)$$

On démontre en mécanique statistique qu'à l'équilibre thermodynamique les valeurs moyennes de tous les termes figurant dans le premier membre sont les mêmes. Par conséquent

$$1/2 \left\langle \frac{\partial E_{\text{cin}}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \right\rangle = 1/2\, kT. \qquad (63.9)$$

Ce résultat est la généralisation du théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté.

9. Si on mélange deux gaz parfaits n'entrant pas entre eux en réaction chimique et ayant même température, les énergies cinétiques moyennes de translation des molécules de chacun des gaz ne changeront pas. Autrement dit les températures des deux gaz ne varient pas du fait de leur mélange. Pour des gaz polyatomiques cette assertion n'est nullement évidente, étant *a priori* une conséquence du théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté. En effet la température d'un gaz est déterminée par l'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation de ses molécules. Si le gaz est polyatomique, son énergie interne se répartit d'une façon bien définie entre l'énergie cinétique de translation, l'énergie de rotation et l'énergie des mouvements intramoléculaires. La température ne variant pas du fait du mélange des gaz, on en infère que ces répartitions énergétiques n'en sont pas affectées. Or c'est ce qu'on déduit directement du théorème de la répartition uniforme de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté.

La démonstration de la loi de Dalton appliquée aux gaz polyatomiques se fonde elle aussi sur ce théorème. Soient deux gaz n'entrant pas en réaction chimique entre eux. Notons $\bar{E}_{1\,\text{trans}}$ et $\bar{E}_{2\,\text{trans}}$ les énergies cinétiques moyennes de translation de toutes les molécules de ces deux gaz. Supposons qu'avant et après le mélange les gaz occupaient des volumes V égaux. Ainsi, avant qu'ils ne soient mélangés, on avait $P_1V = 2/3\,\bar{E}_{1\,\text{trans}}$, $P_2V = 2/3\,\bar{E}_{2\,\text{trans}}$. Si avant le mélange les deux gaz avaient la même température, les énergies $\bar{E}_{1\,\text{trans}}$ et $\bar{E}_{2\,\text{trans}}$ resteront les mêmes après le mélange. Par conséquent la pression P du mélange des gaz sera donnée par

$$PV = 2/3\,\bar{E}_{\text{trans}} = 2/3\,(\bar{E}_{1\text{trans}} + \bar{E}_{2\text{trans}}) = (P_1 + P_2)\,V,$$

d'où $P = P_1 + P_2$, i.e. la pression d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme de leurs pressions partielles.

§ 64. Le mouvement brownien

1. Les résultats obtenus dans le paragraphe précédent ont reçu une remarquable confirmation expérimentale dans les études du *mouvement brownien*. Cet effet fut découvert en 1827 par le botaniste écossais Brown (1773-1858) lors des essais des objectifs achromatiques qui venaient d'être mis en service. L'effet consiste en ce que les fines particules en suspension dans un liquide sont continuellement animées de petits mouvements. Ce mouvement ne cesse jamais et dans une cuvette fermée (pour éviter l'évaporation du liquide) on peut l'observer pendant des mois et des années. On peut l'observer dans les inclusions liquides contenues dans des cristaux de quartz existant depuis des millénaires. Ce mouvement est perpétuel et spontané.

Le mouvement brownien que l'on observe dans les liquides est d'autant plus intense que la viscosité du liquide est petite. On le décèle avec peine dans de la glycérine mais il est extrêmement intense dans les gaz. Perrin réussit à observer le mouvement brownien de gouttelettes déposées sur les « plages noires » des bulles de savon (ce sont les régions les plus minces des bulles de savon). Le diamètre de ces gouttelettes était de 100 à 1000 fois plus grand que l'épaisseur de la pellicule de savon. Le mouvement brownien suivant la normale à la pellicule est négligeable, mais dans le plan de la pellicule il est extrêmement intense (presque autant que dans les gaz). Dans un liquide donné le mouvement brownien est d'autant plus intense que les particules sont plus fines et son intensité augmente avec la température du liquide. Le mouvement brownien est indépendant de la substance des particules. Dans un liquide donné deux particules de même forme et de mêmes dimensions sont animées exactement des mêmes mouvements, sans que la nature ou la densité de la substance des particules jouent aucun rôle.

Même si les particules se trouvent très près les unes des autres, leurs mouvements browniens sont absolument indépendants; il ne peut donc être question de l'influence des courants, donc de l'origine convective du mouvement brownien. Le mouvement brownien résulte des chocs qu'appliquent aux particules en suspension les molécules ambiantes animées de mouvements d'agitation thermique. Les chocs ne s'équilibrent jamais exactement, de sorte qu'à chaque instant la particule se meut dans une certaine direction. Après un court intervalle de temps la direction de la résultante de la force des chocs moléculaires change et la particule se meut dans une direction différente. Ainsi, sous l'action des chocs des molécules du milieu ambiant, la vitesse des particules browniennes varie de façon continue et désordonnée en grandeur et en direction. C'est l'effet brownien. Il est curieux de noter que Lucrèce (« De natura rerum ») avait prévu et décrit cet effet mais n'avait, évidemment, pu l'observer.

2. La théorie quantitative du mouvement brownien se fonde sur la formule (63.5). Si on pouvait mesurer la vitesse instantanée d'une particule brownienne, cette formule permettrait de calculer la valeur de la constante de Boltzmann k et de là le nombre d'Avogadro $N \approx \approx R/k$. De nombreuses tentatives avaient été faites de mesurer avec précision les vitesses mais les résultats étaient toujours décevants. La raison en est qu'il est pratiquement impossible de mesurer avec précision la vitesse instantanée V d'une particule. Si on mesure la distance entre deux positions successives occupées par la particule brownienne et qu'on la divise par le temps τ que met la particule pour parcourir cette distance, on obtient une valeur de la vitesse de l'ordre de quelques micromètres par seconde. A cette vitesse correspond une énergie cinétique des mouvements browniens près de 10^5 fois plus petite que l'énergie réelle des particules. Quelque petit que soit un intervalle de temps τ le trajet des particules browniennes entre les positions considérées n'est pas rectiligne et comporte un nombre énorme de zigzags se succédant sans cesse et de façon désordonnée.

On ne put soumettre à vérification l'interprétation cinétique et moléculaire du mouvement brownien et en déduire les valeurs des constantes k et N qu'après qu'Einstein eût élaboré en 1905 une théorie mathématique de l'effet où n'intervenait pas la vitesse instantanée des particules browniennes. On trouve à sa place la longueur d'un segment de droite reliant les positions de la particule à deux instants, qui est une grandeur mesurable. Il est curieux de noter que lorsque Einstein élaborait sa théorie, il ne connaissait pas l'existence du mouvement brownien qu'il pressentit et dont il donna une théorie quantitative. En 1906, le physicien polonais Marian Smoluchowski (1872-1917) élabora indépendamment d'Einstein une théorie quantitative de l'effet brownien qui aboutit à une formule approchée différant de la formule d'Einstein par un facteur numérique voisin de l'unité. Nous donnons ci-dessous une démonstration simplifiée de la formule d'Einstein reportant au § 93 une démonstration plus rigoureuse et plus proche de celle d'Einstein.

3. Posons que la particule brownienne est une petite bille de rayon a et étudions son mouvement au sein d'un liquide. Lorsqu'une petite sphère de rayon a est en mouvement uniforme dans un liquide avec une vitesse V, elle est soumise, comme le montrent l'expérience et la théorie, à une force de résistance F proportionnelle à la vitesse V. Le coefficient de proportionnalité figurant dans la formule

$$V = BF \tag{64.1}$$

s'appelle *mobilité de la particule*. Stokes (1819-1903) a calculé la mobilité d'une particule sphérique:

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a}, \tag{64.2}$$

où η est le coefficient de frottement interne des liquides. Ainsi la mobilité d'une particule sphérique est inversement proportionnelle à son rayon. On peut la déterminer en mesurant la vitesse de chute en régime permanent sous l'action de la différence entre la force de pesanteur et la force d'Archimède. Il suffit de mesurer la mobilité d'une grosse particule. En notant a_0 son rayon et B_0 sa mobilité, la mobilité d'une particule de rayon a s'obtient à l'aide de la formule $B = \frac{a_0}{a} B_0$.

L'équation du mouvement le long de l'axe X d'une particule brownienne est

$$M\ddot{x} = -\frac{1}{B}\dot{x} + X.$$

Le premier terme du second membre représente la *force de frottement régulière* due au mouvement de la particule brownienne avec une vitesse $\dot{x}$. Le deuxième terme X tient compte des *chocs désordonnés* des molécules ambiantes sur la particule brownienne. En fait le premier terme représentant la force de frottement est lui aussi déterminé par les chocs moléculaires. Cependant, lorsque la particule est déjà en mouvement, les chocs qui agissent à l'encontre du mouvement sont en moyenne plus forts que ceux qui agissent dans le sens du mouvement. C'est cette circonstance que prend en compte le terme $-\dot{x}/B$. Le terme X caractérise la force de poussée à laquelle aurait été soumise de la part des molécules la particule supposée immobile. La valeur moyenne de cette dernière force est égale à zéro.

Multiplions l'équation précédente par x et transformons le résultat obtenu à l'aide des identités suivantes:

$$\frac{d}{dt} x^2 = 2x\dot{x}\,; \quad \frac{d^2}{dt^2} x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}.$$

On obtient ainsi

$$M \frac{d^2}{dt^2} x^2 \qquad \frac{1}{B} \frac{d}{dt} x^2 - 2M\dot{x}^2 = 2Xx.$$

Repérons la coordonnée x par rapport à la position qu'occupait la particule à l'instant $t = 0$. Ecrivons l'équation ci-dessus pour chacune de la totalité des particules browniennes identiques, sommons-les, puis divisons le résultat par le nombre total de ces particules. Bref, on prend la moyenne de l'équation précédente sur toutes les particules. Le mouvement moléculaire étant chaotique $\langle Xx \rangle = 0$. D'autre part, d'après la formule (63.5) $\langle M\dot{x}^2 \rangle = kT$. On obtient ainsi

$$M \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{1}{B} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle - 2kT = 0. \qquad (64.3)$$

4. Il n'est pas nécessaire de chercher la solution générale de cette équation, car on peut emprunter une voie plus facile. Démontrons d'abord que le carré moyen $\langle x^2 \rangle$ des déplacements d'une particule brownienne est proportionnel au temps t. En remarquant que toutes les positions qu'occupe la particule brownienne et tous les instants sont absolument équivalents, on peut dire que le déplacement que subit la particule brownienne au cours du temps $t_2 - t_1$ est une *fonction aléatoire* de la différence $t_2 - t_1$, qui ne dépend pas des instants t_1 et t_2. Le mot « aléatoire » signifie que cette fonction n'est pas encore déterminée par la valeur de la variable $t_2 - t_1$. Pour une seule et même valeur de $t_2 - t_1$ le déplacement de la particule peut avoir des valeurs différentes dont les probabilités sont également différentes. L'argument $t_2 - t_1$ détermine non pas les déplacements eux-mêmes, mais leurs *probabilités*. Nous noterons $x_{t_2-t_1}$ les déplacements, l'argument $t_2 - t_1$ étant utilisé comme indice. Il est clair que la somme des déplacements d'une particule au cours de deux intervalles de temps successifs de 0 à t et de t à $t + \tau$ est égale à son déplacement au cours du temps compris entre 0 et $t + \tau$, c'est-à-dire

$$x_{t+\tau} = x_t + x_\tau.$$

Elevons cette relation au carré, prenons la moyenne et remarquons que $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$. On obtient

$$\langle x_{t+\tau}^2 \rangle = \langle x_t^2 \rangle + \langle x_\tau^2 \rangle.$$

La valeur moyenne $\langle x_t^2 \rangle$ représente évidemment la fonction régulière ordinaire de l'argument t, qui se trouve univoquement définie par la valeur de t. En la notant $f(t)$ écrivons la relation ci-dessus sous la forme

$$f(t + \tau) = f(t) + f(\tau).$$

Il résulte de cette équation fonctionnelle que $f(t)$, qui est $\langle x_t^2 \rangle$, est une fonction linéaire homogène du temps t, c.q.f.d. Ces raisonnements sont évidemment valables pour les particules browniennes de forme quelconque et non seulement sphériques. On doit donc avoir $\langle x^2 \rangle = At$. On détermine la constante A en portant cette expression dans (64.3). Le résultat définitif est

$$\langle x^2 \rangle = 2kTBt. \tag{64.4}$$

C'est la *formule d'Einstein* *). x y désigne le déplacement de la particule dans une direction donnée (que nous avons confondue avec l'axe X), autrement dit x est la projection du déplacement total $\boldsymbol{r}$ sur cette direction. De toute évidence $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. En prenant la moyenne et en remarquant que $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$, on trouve

*) Notons que la formule de Smoluchowski ne se distingue de celle d'Einstein (64.4) que par ce qu'à la place du facteur 2 on y trouve le facteur 64/27.

$\langle r^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$. On peut donc écrire la formule d'Einstein comme suit :

$$\langle r^2 \rangle = 6kTBt. \qquad (64.5)$$

5. La formule (64.4) a été expérimentalement vérifiée par le physicien français Jean Perrin (1870-1942) dans une série de recherches dont les premières remontent à 1908. Perrin notait à des inter-

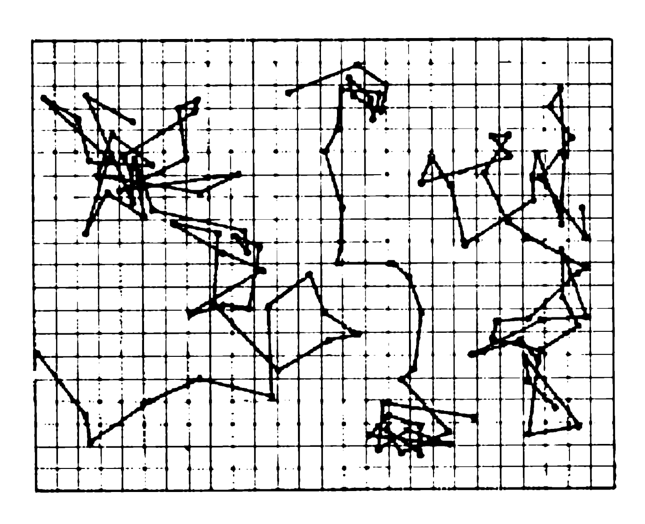


Fig. 46

valles de temps égaux ($t = 30$ s) les positions successives d'une particule brownienne donnée se trouvant dans le champ de vision du microscope et reliait ces différentes positions par des segments de droite. Nous reproduisons sur la figure 46 un des graphiques relevés par Perrin. On y voit les parcours de trois particules. La longueur de 16 cases du graphique représente 50 μm, le diamètre de la particule brownienne étant égal à 0,53 μm. Il est bien évident que ce graphique ne donne qu'un aperçu bien incomplet de curieuses cassures de la trajectoire réelle d'une particule. Si on avait relevé, par exemple, les positions de la particule à des intervalles de temps 100 fois plus courts, chacun des segments rectilignes aurait été remplacé par une ligne brisée en zigzag aussi compliquée que l'est le dessin de la figure 46. Cela permet de se rendre compte de l'impossibilité de déterminer la vitesse réelle d'une particule brownienne le long du segment de droite qu'elle parcourt dans un intervalle de temps donné, même s'il est très court. A l'aide de ce dessin on détermine aisément les projections des déplacements considérés d'une particule brownienne sur n'importe quelle direction, l'axe horizontal par exemple. On peut calculer ensuite la valeur du carré moyen du déplacement

$\langle x^2 \rangle$ et trouver à l'aide de la formule (64.4) la constante de Boltzmann k et le nombre d'Avogadro N. Perrin trouva pour ces constantes des valeurs en bon accord, dans les limites des erreurs de mesures, avec les résultats obtenus par d'autres procédés.

§ 65. Mouvement brownien rotatoire

Du point de vue théorique l'étude du mouvement brownien rotatoire est plus simple que celle du mouvement brownien de translation ; son étude expérimentale est également plus simple et se réalise comme suit.

On attache à un fil de quartz très fin un tout petit miroir. Sous l'action des chocs exercés par les molécules du gaz ambiant, le miroir exécute ces oscillations de torsion désordonnées autour de sa position d'équilibre. C'est l'effet de *mouvement brownien rotatoire*. Pour l'observer on projette sur le miroir un pinceau lumineux qui après réflexion tombe sur une échelle graduée. En notant la position du spot lumineux sur l'échelle on détermine la position angulaire du miroir. Lorsque le miroir tourne d'un certain angle, le fil de suspension se tord du même angle. Le fil tordu possède une énergie potentielle égale à $1/2\, f\varphi^2$, où f est le module de torsion du fil et φ l'angle de déviation du miroir par rapport à sa position d'équilibre. Si le miroir n'était soumis à aucune autre force, il aurait exécuté des oscillations de torsion harmoniques.

Lorsqu'un système exécute des oscillations harmoniques les valeurs moyennes des énergies potentielle et cinétique sont toutes deux égales à $1/2\, kT$. On arrive ainsi à la formule $f \langle \varphi^2 \rangle = kT$, d'où

$$k = \frac{f}{T} \langle \varphi^2 \rangle. \tag{65.1}$$

Cette formule permet de calculer la constante de Boltzmann k. Dans le second membre figurent des grandeurs pouvant être déterminées expérimentalement. On détermine la quantité $\langle \varphi^2 \rangle$ en notant les positions du spot sur l'échelle graduée à des intervalles de temps réguliers. On en déduit les coordonnées angulaires du miroir, c'est-à-dire les valeurs $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ de l'angle que forme le plan du miroir avec un plan vertical fixe servant de repère. Lorsque le nombre n est grand, la coordonnée angulaire α_0 du plan du miroir dans sa position d'équilibre est égale à la moyenne arithmétique des angles $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$. De là on déduit les déplacements angulaires du miroir par rapport à la position d'équilibre: $\varphi_1 = \alpha_1 - \alpha_0, \ldots, \varphi_n = \alpha_n - \alpha_0$, puis la quantité

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \ldots + \varphi_n^2}{n}.$$

Pour déterminer le module de torsion f du fil de suspension on dévie le miroir de sa position d'équilibre d'un angle qui est grand par

rapport à $\sqrt{\langle\varphi^2\rangle}$. Le miroir se met à exécuter alors des oscillations de torsion régulières auxquelles se superposent des vibrations browniennes. Ayant mesuré la période τ de ces oscillations de torsion on calculera f par la formule

$$\tau = 2\pi\sqrt{I/f},$$

où I est le moment d'inertie du miroir qui ne figure pas dans (65.1). En théorie les dimensions du miroir pourront être aussi grandes qu'on le voudrait, puisque sa masse, ses dimensions et sa forme n'influent pas sur la valeur de $\langle\varphi^2\rangle$. La masse du miroir a pour limite la résistance à la rupture du fil de suspension. D'autre part, la théorie n'est vérifiée que si on peut négliger la masse du fil par rapport à celle du miroir. L'expérience fut réalisée en 1932 par Kappler. Les résultats qu'il obtint dans l'une des expériences sont les suivants:

$$T = 287\ \text{K},\quad f = 9{,}43\cdot10^{-16}\ \text{N}\cdot\text{m} = 9{,}43\cdot10^{-9}\ \text{dyne}\cdot\text{cm},$$
$$\langle\varphi^2\rangle = 4{,}18\cdot10^{-6}.$$

De là on obtient

$$k = \frac{f}{T}\langle\varphi^2\rangle = \frac{9{,}43\cdot10^{-16}\cdot4{,}18\cdot10^{-6}}{287} =$$
$$= 1{,}38\cdot10^{-23}\ \text{J/K} = 1{,}38\cdot10^{-16}\ \text{erg/K}.$$

Le nombre d'Avogadro est alors égal à $N = R/k = 6{,}02\cdot10^{23}\ \text{mole}^{-1}$.

§ 66. Théorie classique de la capacité calorifique des gaz parfaits

1. *La théorie classique de la capacité calorifique se fonde sur l'hypothèse que les lois de la mécanique newtonienne sont applicables aux systèmes atomiques et moléculaires.* Comme en réalité le domaine de validité de la mécanique newtonienne est dans ce cas limité, la théorie classique n'a pu donner une solution parfaitement satisfaisante à ce problème et fut remplacée plus tard par une *théorie quantique*. Néanmoins, dans de nombreux cas, la théorie classique conduisait à des résultats qui étaient conformes aux résultats expérimentaux. La raison de ces succès de la théorie classique se résume à ce qu'elle constitue un cas limite approché de la théorie quantique et a donc un domaine de validité déterminé. Dans son domaine de validité les résultats de la théorie classique ne diffèrent pratiquement pas de ceux de la théorie quantique. Nous commencerons l'étude de la question par un exposé de la théorie classique car on pourra dégager ainsi les difficultés de principe auxquelles se heurte la physique classique et qui ne purent être surmontées que grâce au développement des conceptions quantiques.

Aux systèmes classiques s'applique le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté. En s'appuyant

sur ce théorème on peut élaborer une théorie classique de la capacité calorifique des gaz et des corps solides. Commençons par la capacité calorifique des gaz. Nous avons montré au § 24 que pour les gaz parfaits

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_P = \gamma \frac{R}{\gamma - 1}. \tag{66.1}$$

Ces formules montrent que la constante adiabatique γ détermine univoquement les capacités calorifiques C_V et C_P des gaz parfaits. Il s'ensuit que pour confronter les résultats théoriques et expérimentaux il suffit de comparer les valeurs théoriques et expérimentales de la seule constante adiabatique γ.

L'énergie interne d'un gaz se compose de l'énergie cinétique des mouvements de translation, de rotation et du mouvement interne des molécules et des atomes et de l'énergie potentielle de leurs interactions. Dans le cas de gaz parfaits où toutes les forces moléculaires sont négligeables, on peut négliger l'énergie potentielle d'interactions des molécules.

2. Chaleur massique molaire des gaz monoatomiques. Assimilons les molécules d'un gaz monoatomique à des points matériels. Ceux-ci ne peuvent exécuter que des mouvements de translation et la totalité de l'énergie interne du gaz se réduit à l'énergie cinétique des mouvements de translation des atomes. L'énergie cinétique moyenne par atome est égale à $3/2\ \Theta = 3/2\ kT$. L'énergie interne d'une mole de gaz est donc

$$U = N \cdot 3/2\ kT = 3/2\ RT, \tag{66.2}$$

où N est le nombre d'Avogadro. On en tire la chaleur massique molaire à volume constant :

$$C_V = dU/dT = 3/2\ R \approx 12{,}5 \ \text{J/(K·mole)} \approx 3 \ \text{cal/(K·mole)} \tag{66.3}$$

et à pression constante :

$$C_P = C_V + R = 5/2\ R \approx 20{,}8 \ \text{J/(K·mole)} \approx 5 \ \text{cal/(K·mole)}. \tag{66.4}$$

Tableau 3

Gaz	T, K	γ
Hg	527	1,666
He	290 93	1,660 1,673
Ne	292	1,64
Ar	288 98	1,65 1,69

Tableau 4

Gaz	T, K	γ
H_2	280	1,407
N_2	293 92	1,398 1,419
O_2	293 197 92	1,398 1,411 1,404

La constante adiabatique est égale à

$$\gamma = C_P/C_V = 5/3 = 1{,}67. \qquad (66.5)$$

Dans le tableau 3 on a rassemblé quelques valeurs expérimentales de γ pour des gaz monoatomiques, qui montrent un bon accord avec la théorie.

3. Chaleur massique molaire des gaz biatomiques. Le modèle de molécule des gaz biatomiques se présente sous forme de deux points matériels *1* et *2* à liaison rigide (fig. 47). Ce modèle ressemble à un haltère. Pour fixer sa position dans l'espace il suffit de connaître cinq coordonnées indépendantes. La position du premier point matériel est définie par trois coordonnées rectangulaires x_1, y_1, z_1; la position de l'autre point est définie par x_2, y_2, z_2. Ces six coordonnées ne sont pas toutes indépendantes puisqu'elles doivent satisfaire à la relation

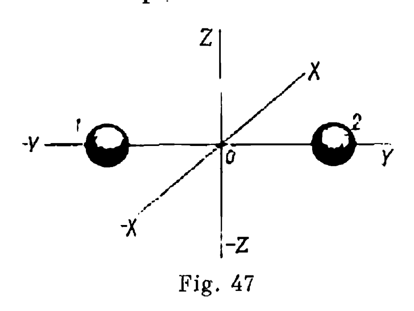


Fig. 47

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l_{12}^2 = \text{const},$$

exprimant le fait que la distance l_{12} entre les points *1* et *2* reste constante. Il ne subsiste donc que cinq coordonnées indépendantes et la molécule possède cinq degrés de liberté.

En théorie classique il n'est pas nécessaire de fixer les coordonnées caractérisant la configuration de la molécule, puisqu'il suffit de connaître l'énergie cinétique moyenne de la molécule. On peut calculer cette énergie à l'aide des formules générales (63.8) et (63.9) selon lesquelles l'énergie cinétique moyenne de la molécule est égale à $1/2\ fkT$, f étant le nombre de degrés de liberté (pour une molécule biatomique $f = 5$). La théorie quantique de la capacité calorifique exige que l'énergie cinétique totale de la molécule soit répartie suivant les degrés de liberté bien déterminés. Il est commode de prendre pour coordonnées généralisées les trois coordonnées rectangulaires du centre de masse de la molécule biatomique et deux angles définissant la direction de l'axe *12*. L'énergie cinétique de la molécule se compose de l'énergie cinétique du mouvement de translation de son centre de masse et de l'énergie cinétique de rotation autour du centre de masse:

$$E_{\text{cin}} = 1/2\, mv^2 + 1/2\, I\omega^2.$$

I est le moment d'inertie de la molécule rapporté à un axe passant par 0 et orthogonal à la droite *12*. En décomposant v et ω en leurs composantes, on peut représenter E_{cin} sous forme d'une somme de

cinq termes:

$$E_{\text{cin}} = 1/2\, mv_x^2 + 1/2\, mv_y^2 + 1/2\, mv_z^2 + 1/2\, I_x\omega_x^2 + 1/2\, I_z\omega_z^2.$$

Cette formule donne la décomposition de la grandeur E_{cin} en énergies cinétiques correspondant à trois degrés de liberté de translation et à deux degrés de liberté de rotation. A chacun de ces degrés de liberté revient en moyenne une énergie cinétique égale à $1/2\, kT$, de sorte que nous retrouvons le même résultat que ci-dessus $\bar{E}_{\text{cin}} = 5/2\, kT$. En théorie classique l'énergie interne d'une mole de gaz biatomique est donnée par l'expression

$$U = N \cdot 5/2\, kT = 5/2\, RT. \tag{66.6}$$

On en déduit

$$C_V = dU/dT = 5/2\, R \approx 20{,}8 \text{ J/(K·mole)} \approx 5 \text{ cal/(K·mole)}, \tag{66.7}$$

$$C_P = C_V + R = 7/2\, R \approx 29{,}1 \text{ J/(K·mole)} \approx 7 \text{ cal/(K·mole)}, \tag{66.8}$$

$$\gamma = C_P/C_V = 7/5 = 1{,}4. \tag{66.9}$$

Les valeurs expérimentales de γ pour plusieurs gaz biatomiques sont indiquées au tableau 4, page 219.

4. Chaleur massique molaire des gaz polyatomiques. Si on assimilait la molécule à un corps solide, ce modèle posséderait six degrés de liberté — trois de translation et trois de rotation. Son énergie cinétique moyenne serait alors égale à $6 \cdot 1/2\, kT = 3\, kT$. Ainsi pour les gaz polyatomiques $U = N \cdot 3\, kT = 3RT$,

$$\begin{aligned} C_V &= 3R \approx 24{,}9 \text{ J/(K·mole)} \approx 6 \text{ cal/(K·mole)}, \\ C_P &= 4R \approx 33{,}3 \text{ J/(K·mole)} \approx 8 \text{ cal/(K·mole)}, \end{aligned} \tag{66.10}$$

$$\gamma = C_P/C_V = 4/3 = 1{,}33.$$

A une température de 292 K l'expérience fournit pour CH_4 $\gamma = 1{,}320$ et pour SO_2 $\gamma = 1{,}260$.

Supposons maintenant que la molécule possède f degrés de liberté et que toute son énergie est de l'énergie cinétique. On aura alors

$$\begin{gathered} U = \frac{f}{2} kTN = \frac{f}{2} RT, \\ C_V = \frac{f}{2} R, \quad C_P = \frac{f+2}{2} R, \\ \gamma = \frac{f+2}{f}. \end{gathered} \tag{66.11}$$

L'énergie cinétique de translation de toutes les molécules est

$$\langle E_{\text{trans}}\rangle = N\cdot 3/2\,kT = \frac{3}{f}\,U.$$

Par conséquent

$$PV = 2/3\,\langle E_{\text{trans}}\rangle = \frac{2}{f}\,U = RT. \tag{66.12}$$

PROBLÈME

Calculer à l'aide de la théorie classique les chaleurs massiques c_v et c_P d'un mélange de gaz parfaits constitué par ν_1 moles de gaz monoatomique, ν_2 moles de gaz biatomique et ν_3 moles de gaz polyatomique. Les masses moléculaires de ces gaz sont respectivement M_1, M_2, M_3.

Réponse.

$$c_v = \frac{3\nu_1+5\nu_2+6\nu_3}{2\,(\nu_1M_1+\nu_2M_2+\nu_3M_3)}\,R,\quad c_P = \frac{5\nu_1+7\nu_2+8\nu_3}{2\,(\nu_1M_1+\nu_2M_2+\nu_3M_3)}\,R.$$

§ 67. Échauffement et refroidissement adiabatiques des gaz du point de vue de la théorie cinétique et moléculaire

1. Appliquons les résultats que nous avons obtenus ci-dessus à la compression et à la détente adiabatiques d'un gaz parfait. Nous avons déjà étudié cette question du point de vue de la thermodynamique formelle (cf. § 21) et nous avons montré que dans des conditions d'adiabaticité le gaz s'échauffait à la compression et se refroidissait à la détente. La thermodynamique formelle ne permet pas de déceler le mécanisme de ce phénomène ainsi que de tout autre phénomène physique. Mais la théorie cinétique peut le faire. Nous supposerons que le gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile est soumis dans des conditions d'adiabaticité soit à une détente soit à une compression grâce à des déplacements du piston. Si le piston restait immobile, les molécules gazeuses après réflexion sur le piston auraient en moyenne les mêmes valeurs des vitesses qu'avant réflexion. Il n'en sera pas ainsi si le piston est en mouvement, car les molécules après réflexion n'auront en moyenne la même vitesse moyenne qu'avant réflexion que dans un référentiel par rapport auquel le piston est au repos. Par rapport aux parois immobiles du cylindre les vitesses moyennes des molécules varient du fait de leur réflexion. Si le piston s'enfonce dans le cylindre, les vitesses des molécules qui s'y réfléchissent doivent augmenter, ce qui correspond à un échauffement du gaz. Si le piston se meut en sens inverse, les vitesses des molécules réfléchies diminuent et le gaz se refroidit. Cet effet est analogue à la variation de vitesse que subit une balle parfaitement élastique lorsqu'elle rebondit sur un mur mobile. Si le mur et la balle se déplacent à l'encontre l'un de l'autre, la balle rebondit avec une vitesse plus grande et si le mur et la balle se dé-

placent dans le même sens elle rebondit avec une vitesse plus petite. On voit que la théorie cinétique explique très simplement l'échauffement et le refroidissement que subissent les gaz lors d'une compression et d'une détente adiabatiques.

2. Il est facile d'exprimer ces considérations qualitatives en termes de mathématiques et de retrouver l'équation de l'adiabatique de Poisson. Si le piston se meut à grande vitesse, que ce soit dans un sens ou dans l'autre, l'équilibre thermodynamique du gaz s'en trouve détruit. Lors des chocs des molécules contre le piston, seule leur énergie cinétique de translation varie notablement, l'énergie rotatoire et l'énergie des mouvements intramoléculaires et intra-atomiques restent en moyenne inchangées. C'est pour cette raison que tout mouvement rapide du piston fait apparaître un mouvement macroscopique; si le piston s'enfonce dans le cylindre, la part de l'énergie cinétique revenant au degré de liberté de translation sera en moyenne plus grande que celle revenant au degré de liberté rotatoire ou oscillatoire; elle sera plus petite lors du mouvement inverse du piston. La répartition de l'énergie cinétique entre les divers degrés de liberté cesse donc d'être uniforme. Si on arrête le mouvement du piston, le gaz tendra à revenir à un état d'équilibre thermodynamique grâce aux chocs entre molécules. L'énergie cinétique se redistribuera suivant les différents degrés de liberté jusqu'à ce que soit réalisée une répartition uniforme. Lorsque le piston se déplace lentement (à la limite d'un mouvement infiniment lent) le processus de redistribution de l'énergie cinétique peut être considéré comme réalisé à tout instant. Autrement dit, à tout instant on peut considérer que le gaz se trouve dans un état d'équilibre et que les transformations qui s'y produisent sont quasi statiques.

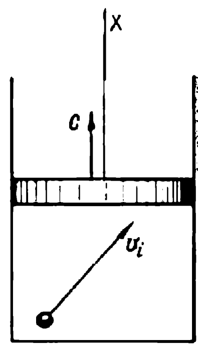


Fig. 48

3. Supposons que le piston soit animé d'un mouvement infiniment lent, de vitesse c (fig. 48). Pour simplifier nous admettrons que la face interne du piston est parfaitement lisse. Soit v_i la vitesse d'impact de la molécule. Sa vitesse relative par rapport au piston sera alors $v_{i\,\mathrm{rel}} = v_i - c$. La composante normale de cette vitesse relative est $(v_{i\,\mathrm{rel}})_x = v_{ix} - c$. Notons $v'_{i\,\mathrm{rel}}$ la vitesse de i-ème molécule après réflexion. La composante tangentielle de la vitesse relative ne varie pas du fait de la réflexion sur le piston, tandis que la composante normale change de signe:

$$(v'_{i\,\mathrm{rel}})_x = -(v_{i\,\mathrm{rel}})_x = -v_{ix} + c.$$

Notons v'_i la vitesse d'une molécule par rapport aux parois immobiles du cylindre après réflexion sur le piston. Sa composante normale est $v'_{ix} = (v'_{i\,\mathrm{rel}})_x + c = -v_{ix} + 2c$ et sa composante tangentielle est

la même que celle de v_i. A la suite d'une réflexion sur le piston l'énergie cinétique de la molécule s'accroît de:

$$1/2\, m\,(-v_{ix}+2c)^2-1/2\, mv_{ix}^2=-2mcv_{ix}+2mc^2.$$

Etant du second ordre de petitesse en c, le terme $2mc^2$ peut être négligé. Notons n_i le nombre de molécules contenues dans l'unité de volume et dont les vitesses sont approximativement égales à v_i. Au cours du temps dt le nombre de chocs contre le piston est égal à $z_i = Sn_i\,(v_{ix} - c)\,dt$, où S désigne l'aire du piston. Ici aussi on négligera la vitesse c qui est infiniment petite par rapport à v_{ix}, ce qui revient à poser $z_i = Sn_iv_{ix}\,dt$. L'accroissement de l'énergie cinétique de ces n_i molécules au cours du temps dt sera donc

$$-2mcv_{ix}z_i=-2mn_iv_{ix}^2Sc\,dt=-2mn_iv_{ix}^2\,dV,$$

où $dV = Sc\,dt$ est l'accroissement de volume du gaz dans le même temps dt. L'accroissement de l'énergie cinétique de tout le gaz est donc

$$dE_{\text{cin}}\equiv dU=-dV\sum_{v_{ix}>0}2mn_iv_{ix}^2.$$

La sommation ne concerne que les groupes de molécules allant vers le piston. Si on étend la sommation à tous les groupes de molécules allant vers le piston ou s'en éloignant, on devra diviser la somme par deux:

$$dU=-dV\sum mn_iv_{ix}^2.$$

Nous avons montré au § 59 que cette somme était égale à la pression P du gaz. Par conséquent

$$dU + P\,dV = 0.$$

En portant dans cette équation l'expression de U tirée de (66.12) on obtient

$$\left(\frac{i}{2}+1\right)P\,dV+\frac{i}{2}V\,dP=0,$$

ou en utilisant la dernière relation (66.11)

$$\gamma P\,dV + V\,dP = 0.$$

C'est l'*équation différentielle* de l'adiabatique que nous avons obtenue au § 21 par un raisonnement thermodynamique. Comme d'après la théorie classique de la capacité calorifique γ est une quantité constante, l'intégration de cette équation nous conduit à l'équation de Poisson

$$PV^{\gamma} = \text{const.}$$

4. Lorsque la vitesse de déplacement du piston est infiniment petite, chaque réflexion de molécule donne lieu à une variation infiniment petite de sa vitesse. On peut se demander alors comment se réalise une variation finie de la température du gaz. La réponse est toute simple. Plus le déplacement du piston est lent, plus il faut

de temps pour que le volume du gaz varie d'une quantité donnée. Pendant cet intervalle de temps il se produira plus de chocs contre le piston que lorsque la vitesse du piston est grande. La variation d'énergie de la molécule par réflexion est d'autant plus petite que la vitesse du piston est petite. Mais le produit du nombre de chocs par la variation moyenne de l'énergie des molécules à la réflexion ne dépend pas de la vitesse de déplacement du piston (à condition que la transformation reste quasi statique). La valeur de ce produit ne dépend que des volumes initial et final du gaz. Il en résulte que l'accroissement de l'énergie cinétique de l'agitation thermique du gaz ne dépend que de l'accroissement de son volume et ne dépend pas de la vitesse du piston à condition que la transformation soit quasi statique.

5. En physique le terme adiabatique a deux significations. En thermodynamique on entend par transformation adiabatique une transformation qui s'effectue sans apport ou évacuation de chaleur. La transformation peut être réversible ou irréversible. *En mécanique on désigne par action adiabatique exercée sur un système une action telle que les paramètres extérieurs du système varient de façon infiniment lente.* Considérons, par exemple, un pendule simple constitué par une petite bille fixée à un fil inextensible que l'on replie sur un axe horizontal. Les paramètres extérieurs de ce système sont la longueur l du fil et l'accélération de la force de pesanteur g. On peut faire varier la longueur l en tirant sur le fil, et la valeur de g en déplaçant le pendule suivant la verticale. Si les variations de ces paramètres sont suffisamment lentes, leur action sur le pendule sera dite adiabatique. *Les fonctions des variables dynamiques du système, qui restent constantes lorsqu'on soumet le système à des actions adiabatiques, sont appelées invariants adiabatiques.* De ce point de vue la grandeur PV^{γ} est l'invariant adiabatique d'un système calorifugé constitué par un gaz parfait. Si le gaz est contenu dans un cylindre calorifugé dont le piston se déplace rapidement, la grandeur PV^{γ} ne sera pas constante pendant la transformation. D'ailleurs, comme la transformation évolue alors dans des conditions hors d'équilibre, on ne peut attribuer à P une valeur bien définie. Si on stoppe la transformation et qu'on attend que le gaz revienne à l'état d'équilibre, la grandeur PV^{γ} aura en général une valeur différente. Supposons, par exemple, que le piston se déplace à une vitesse plusieurs fois plus grande que la vitesse moyenne de l'agitation thermique des molécules. La plupart des molécules ne pourront pas alors « rattraper » le piston et ne pourront donc pas s'y réfléchir. La transformation évolue comme une détente du gaz dans le vide. Son énergie interne restera constante et il en sera de même du produit PV. Quant à la grandeur PV^{γ} elle prendra une valeur différente.

6. Il apparaît clairement de ces considérations que *pour un même accroissement de volume l'abaissement de la température du gaz sera*

maximal lorsque la détente évolue de façon quasi statique. Du point de vue de la thermodynamique formelle l'abaissement de la température du gaz s'explique par le travail qu'il doit fournir pendant la détente. En technique on utilise la détente adiabatique quasi statique des gaz avec production d'un travail extérieur pour l'obtention de basses températures (cf. § 105). A ce propos on notera qu'à mesure de l'abaissement de la température du gaz sa pression diminue et peut devenir à un moment insuffisante pour surmonter les forces extérieures. On pourrait penser que cette méthode ne pourrait être utilisée pour abaisser encore la température. Or il n'en est rien, car il n'est nullement nécessaire d'utiliser la pression du gaz lui-même pour surmonter les forces extérieures. La seule chose qui compte est d'assurer la détente du gaz en déplaçant le piston du cylindre qui le contient. Or on peut utiliser pour cela un moteur. Il apparaît de l'étude cinétique de la transformation donnée ci-dessus que le gaz doit continuer à se refroidir tant que les molécules continuent à se réfléchir sur le piston. En principe le refroidissement du gaz peut se poursuivre jusqu'à ce que le gaz se liquéfie. Il est bien évident que dans ce cas aussi le refroidissement du gaz résulte de ce qu'il fournit du travail. Mais c'est un *travail forcé* que le gaz ne fournit que parce que le moteur déplace le piston contre lequel viennent se heurter les molécules gazeuses. En l'absence de moteur le gaz raréfié ne pourra pas fournir du travail puisque sa pression est alors trop petite pour surmonter la pression extérieure et toutes sortes de résistances nuisibles.

PROBLÈME

Estimer l'ordre de grandeur de la vitesse maximale avec laquelle un obus peut sortir d'un canon. A quelles exigences doit satisfaire la poudre pour que cette vitesse soit aussi grande que possible ?

S o l u t i o n. Si l'obus se meut dans le canon avec une vitesse plus grande que celle du mouvement thermique des molécules des gaz produits par la combustion de la poudre, les gaz n'exercent aucune pression sur le fond de l'obus et ne l'accélèrent donc plus. On en conclut que la plus grande vitesse que peut atteindre l'obus est comparable à la vitesse moyenne du mouvement thermique des gaz. Cette dernière sera d'autant plus grande que la température des gaz de combustion sera plus élevée et que leur masse moléculaire sera plus petite.

§ 68. Théorie classique de la capacité calorifique des corps solides cristallins

1. Le modèle le plus simple d'un cristal est constitué par un réseau cristallin régulier aux nœuds duquel sont disposés les atomes que l'on assimile à des points matériels. Les atomes exécutent autour de leurs positions d'équilibre des oscillations thermiques. Si les amplitudes de ces oscillations sont petites, celles-ci sont harmoniques. L'énergie de chaque atome comporte une part d'énergie potentielle et une part

d'énergie cinétique. A chaque degré de liberté revient en moyenne une énergie cinétique égale à $1/2\ kT$. Nous avons montré au § 63 que dans le cas d'oscillations harmoniques à chaque degré de liberté revient en moyenne une énergie potentielle égale elle aussi à $1/2\ kT$. Par suite la valeur moyenne de l'énergie totale par degré de liberté oscillatoire est égale à

$$\bar{\varepsilon}_{\text{osc}} = \bar{\varepsilon}_{\text{cin}} + \bar{\varepsilon}_{\text{pot}} = kT. \qquad (68.1)$$

Il est maintenant facile de calculer la capacité calorifique d'un réseau cristallin. Nous supposerons pour simplifier que tous les atomes sont identiques. Chaque atome possède trois degrés de liberté oscillatoires et une énergie moyenne égale à $3kT$. En multipliant par le nombre d'Avogadro N on obtient l'énergie interne d'une mole du corps solide $U = N \cdot 3kT = 3RT$. On en tire la chaleur massique molaire du corps solide

$$C_V = dU/dT = 3R \approx 24{,}9\ \text{J/(K·mole)} \approx 6\ \text{cal/(K·mole)}. \qquad (68.2)$$

En 1819, Dulong (1785-1838) et Petit (1791-1820) établirent une règle empirique selon laquelle *le produit de la chaleur massique d'un élément chimique à l'état solide par sa masse atomique est approximativement le même pour tous les éléments et vaut 6 cal/ (K·mole) environ.* Nous voyons que la théorie classique de la capacité calorifique explique tout simplement la règle de Dulong et Petit. Notre démonstration indique que dans la règle de Dulong et Petit il s'agit de la chaleur massique molaire à volume constant. On a rassemblé dans le tableau 5 les valeurs des chaleurs massiques molaires de plusieurs éléments à l'état solide à des températures comprises entre 15 et 100 °C.

Tableau 5

Elément	C_V, cal/(K·mole)	Elément	C_V, cal/(K·mole)
C	1,44	Pt	6,11
B	2,44	Au	5,99
Al	5,51	Pb	5,94
Ca	5,60	U	6,47
Ag	6,11		

Tableau 6

T, K	C_V, cal/(K·mole)	T, K	C_V, cal/(K·mole)
35	2,98	1200	5,49
100	3,10	1600	5,76
290	4,90	1800	5,92
600	5,08	2000	6,06
800	5,22	2500	6,40
1000	5,36		

2. Supposons maintenant que le corps solide est un composé chimique tel que NaCl. Son réseau cristallin est constitué d'atomes différents et la masse moléculaire du composé chimique est égale à la somme des masses atomiques de tous les atomes entrant dans la composition de la molécule de ce composé chimique. Le théorème de l'équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté reste valable,

que les atomes du système soient identiques ou différents. Chaque atome possède trois degrés de liberté oscillatoires et une énergie moyenne égale à $3kT$. Si la molécule comporte n atomes, son énergie moyenne est égale à $3nkT$. La chaleur massique molaire du composé sera $3nkN = 3nR$, donc n fois plus grande que si on considérait la même substance mais dont les molécules seraient monoatomiques. Autrement dit *la chaleur massique molaire d'un composé solide est égale à la somme des chaleurs massiques molaires des éléments qui le constituent*. Cette règle fut établie par voie empirique et s'appelle loi de Joule et Kopp. Joule l'énonça en 1844, mais ce n'est qu'en 1864 que Kopp la formula définitivement en s'appuyant sur une quantité énorme de données factuelles rassemblées par Kopp lui-même. Notons que la loi de Joule-Kopp qui s'énonçait : « La chaleur massique molaire d'un composé solide est approximativement égale à la somme des chaleurs massiques molaires des éléments qui le composent » présente un caractère plus général que la règle de Dulong et Petit. Cette dernière peut être en défaut en ce sens que les chaleurs massiques molaires des éléments chimiques entrant dans la composition du composé chimique peuvent être différentes sans que la loi de Joule-Kopp cesse d'être vérifiée. C'est ce fait qui fut établi par Kopp.

§ 69. Insuffisances de la théorie classique de la capacité calorifique. Notions de la théorie quantique (aspects qualitatifs)

1. La comparaison des résultats de la théorie classique de la capacité calorifique avec les résultats expérimentaux montre que cette théorie décrit correctement, pour l'essentiel, les phénomènes concernés. Cependant elle ne peut expliquer nombre de phénomènes et arrive à des résultats contredisant de nombreux faits expérimentaux.

En premier lieu la théorie classique n'arrive pas à expliquer la variation de la capacité calorifique des corps avec la température. Pour illustrer celle-ci nous donnons dans le tableau 6 (page 227) les valeurs de la chaleur massique molaire de l'hydrogène gazeux à différentes températures.

On pourrait essayer d'expliquer cette dépendance par l'anharmonicité des degrés de liberté oscillatoires pour les grandes amplitudes des oscillations. Par exemple, dans le cas de la molécule d'hydrogène, l'interaction des atomes entraîne leurs oscillations le long de l'axe YY (fig. 47). Si les oscillations ne sont pas harmoniques l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté n'est plus égale à l'énergie potentielle moyenne correspondante. Le rapport entre ces énergies dépend de l'amplitude des oscillations, donc en dernier ressort de la température du gaz. Aux températures élevées, la prise

en compte des oscillations améliore les résultats de la théorie puisque la capacité calorifique liée au degré de liberté oscillatoire varie avec la température. Mais ce raisonnement perd toute sa valeur aux basses températures où les écarts entre théorie et expérience sont particulièrement importants. Selon les conceptions classiques, aux basses températures l'amplitude des oscillations est petite, de sorte que les oscillations peuvent être considérées comme harmoniques. Dans ce cas la théorie classique fournit pour C_V une valeur égale à 7 cal/ (K·mole) au lieu de 3 cal/ (K·mole) que fournit l'expérience. L'expérience montre qu'au-dessous de 100 K l'hydrogène commence à se comporter comme un gaz monoatomique. Notons encore le fait expérimental qu'aux approches du zéro absolu les chaleurs molaires C_V et C_P tendent vers zéro.

2. La théorie classique est inconséquente. Selon le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté, ces derniers sont tous équivalents. Il suffirait donc de dénombrer les degrés de liberté sans se préoccuper de leurs origines. Or pour des raisons obscures, la théorie classique tient compte de certains degrés de liberté et néglige les autres. Ainsi, par exemple, la théorie classique considère les atomes d'un gaz monoatomique comme des points matériels disposant chacun de trois degrés de liberté et arrive ainsi à des résultats relativement concordant avec les données expérimentales. Or on ne peut considérer un atome comme un point sans dimension. Si on l'assimile à un corps solide, il devrait disposer de six degrés de liberté — trois de translation et trois rotatoires. La valeur théorique de C_V d'un gaz monoatomique s'élèverait alors à 6 cal/ (K·mole). Mais un atome n'est pas un corps solide, car il possède une structure interne. Il doit donc disposer d'un nombre de degrés de liberté bien supérieur à six. Il s'ensuit qu'une étude conséquente classique devrait arriver à conclure que la chaleur massique molaire C_V d'un gaz monoatomique serait bien plus grande que 6 cal/ (K·mole), ce qui ne cadrerait pas du tout avec les données expérimentales.

Considérons maintenant une molécule biatomique. La théorie classique tient bien compte de ses rotations autour des axes XX et ZZ (cf. fig. 47), mais néglige sa rotation autour de l'axe YY. La théorie classique justifie cela en affirmant qu'il est bien inutile de parler de la rotation des points matériels *1* et *2* autour de la droite *12* qui les unit. Ce raisonnement est trop formel car les atomes ne sont pas des points matériels. Si on assimile les atomes *1* et *2* à des corps solides, chacun devrait disposer de six degrés de liberté et la molécule de 12, de sorte que son énergie cinétique moyenne devrait être égale à $6kT$. A cette énergie cinétique viendrait s'ajouter encore l'énergie potentielle moyenne des oscillations des atomes *1* et *2* suivant la droite *12*, qui vaut $1/2\ kT$. On obtiendrait au total $13/2\ kT$, de sorte que la chaleur molaire C_V d'un tel gaz serait égale à

13 cal/(K·mole). Si on tenait compte encore de la structure interne des atomes, la valeur de C_V serait encore plus grande.

3. Pour assurer un meilleur accord avec l'expérience, la théorie classique fait appel à des modèles mécaniques comportant des liaisons qui restreignent la liberté des mouvements. L'idée des liaisons a été empruntée à la mécanique rationnelle où on l'utilise comme artifice facilitant la résolution de problèmes ardus concernant l'équilibre ou les mouvements de systèmes mécaniques macroscopiques idéalisés. En réalité il n'existe aucune liaison dans les corps macroscopiques et *a fortiori* il n'en existe pas dans les systèmes atomiques. Ainsi on se plaît souvent à considérer la molécule biatomique comme un système inaltérable de deux points matériels liés l'un à l'autre par une tige rigide impondérable. Il est bien évident que c'est une vue de l'esprit n'ayant rien à voir avec la réalité. Il s'agit tout simplement d'un modèle macroscopique idéalisé d'un système atomique. Lorsqu'il s'agit de systèmes macroscopiques, la physique est capable de déceler la nature physique des liaisons et de décider dans quels cas on peut utiliser une telle idéalisation. Mais la physique classique n'est pas en mesure d'expliquer pourquoi les systèmes atomiques se comportent dans certains cas comme le font les modèles macroscopiques comportant des liaisons restrictives.

4. Considérons enfin la capacité calorifique des métaux. Tout métal est composé d'ions positifs exécutant des oscillations thermiques autour de leurs positions d'équilibre (nœuds du réseau cristallin). Entre ces ions se meuvent des électrons dits libres qui sont des électrons faiblement liés aux ions du réseau. Ces électrons se comportent comme un gaz électronique. La grande conductibilité électrique des métaux résulte de la présence de ce gaz électronique. Connaissant la valeur de la conductibilité électrique, on peut évaluer la concentration d'électrons libres. Ces mesures ont montré qu'elle était du même ordre de grandeur que la concentration des ions du réseau cristallin. La théorie classique de la capacité calorifique ne tient pas compte du gaz électronique et ne s'occupe que des oscillations thermiques des ions ; elle arrive ainsi à une valeur correcte de $C_V = 6$ cal/(K·mole) (règle de Dulong et Petit). On devrait pourtant tenir compte de la contribution des électrons à la capacité calorifique. Si on assimile les électrons à des points matériels, chaque électron libre posséderait en moyenne une énergie cinétique égale à $^3/_2\ kT$. Il s'ensuit que d'après la théorie classique la capacité calorifique du gaz électronique devrait être comparable à la capacité calorifique du réseau. L'expérience montre cependant que la contribution des électrons libres à la capacité calorifique des métaux est pratiquement négligeable.

5. Ainsi les données expérimentales conduisent à conclure que l'évolution des phénomènes est telle qu'*à la capacité calorifique contribuent non pas tous les degrés de liberté disponibles, mais une par-*

tie seulement de ces degrés de liberté. Lorsque la température baisse, certains degrés de liberté cessent d'abord d'être effectifs, puis s'éliminent complètement. On dit alors que ces degrés de liberté sont « gelés ». Lorsque la température augmente, de nouveaux degrés de liberté commencent à se manifester, qui à plus basse température étaient peu effectifs ou complètement « gelés ». Cela témoigne de ce que la loi de l'équipartition de l'énergie cinétique parmi les degrés de liberté disponibles n'est pas toujours valable et doit être révisée. C'est un fait paradoxal que la théorie classique appliquée à des cas concrets ne remportait des succès que lorsqu'elle répudiait la loi de l'équipartition de l'énergie. Elle excluait certains degrés de liberté en imposant aux systèmes étudiés des liaisons absolument rigides, ce qui signifie qu'elle considérait que certains degrés de liberté étaient « gelés ».

6. Toutes ces difficultés de la théorie ne furent surmontées que lorsqu'on élabora la théorie *quantique* des chaleurs spécifiques. Nous n'en donnerons que quelques aspects qualitatifs. Nous avons indiqué au § 58 que l'énergie interne des systèmes atomiques ne pouvait avoir que des *valeurs discrètes.* Considérons à titre d'exemple un oscillateur harmonique, notamment une particule, qui selon les conceptions classiques, peut effectuer des oscillations harmoniques lorsqu'elle est soumise à l'action d'une force quasi élastique (force proportionnelle à l'écart de la particule par rapport à sa position d'équilibre). Ainsi une molécule biatomique dont les atomes exécutent de petites oscillations l'un par rapport à l'autre peut être assimilée à un oscillateur harmonique. On démontre en mécanique quantique que l'énergie oscillatoire de ce système ne peut avoir que des valeurs satisfaisant à la relation

$$\varepsilon_n = (n + 1/2)\, h\nu, \qquad (69.1)$$

où ν est la fréquence de l'oscillateur, n un nombre entier pouvant prendre les valeurs 1, 2, 3, . . ., h une constante universelle appelée constante de Planck. Selon les données actuelles

$$h = (6{,}626186 \pm 0{,}000057)\cdot 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s} = \\ = (6{,}626186 \pm 0{,}000057)\cdot 10^{-27}\ \text{erg}\cdot\text{s}.$$

Ainsi le spectre énergétique d'un oscillateur harmonique comporte un nombre infini de niveaux d'énergie équidistants. La distance en énergie entre deux niveaux successifs est égale à $h\nu$. Au niveau le plus bas correspond l'énergie $\varepsilon_0 = 1/2\ h\nu$ qui porte le nom d'*énergie au zéro absolu.* L'existence d'une énergie au zéro absolu signifie que même dans l'état correspondant à la plus petite énergie possible du système, les oscillations ne disparaissent pas. Ces oscillations sont dites *oscillations de zéro.* En soumettant l'oscillateur à une action extérieure on peut l'exciter, i.e. lui faire occuper un ni-

veau de plus grande énergie. Le niveau le plus proche du niveau zéro est le niveau pour lequel $n = 1$ et dont l'énergie est $\varepsilon_1 = 3/2\ h\nu$.

7. Soit un gaz constitué d'oscillateurs harmoniques, des molécules biatomiques par exemple. Supposons que sa température soit tellement basse que $kT \ll h\nu$ et l'énergie moyenne de l'agitation thermique des molécules soit de l'ordre de kT. Cette énergie ne peut suffire pour exciter l'oscillateur et le faire passer du niveau zéro sur le niveau le plus proche d'énergie ε_1. L'excitation de la molécule ne peut résulter que de chocs avec des molécules ayant une énergie notablement plus grande que l'énergie moyenne. Comme il n'y a que relativement peu de molécules ayant des énergies suffisamment grandes, pratiquement tous les oscillateurs resteront sur le niveau le plus bas. Cette situation prévaudra aussi à des températures plus hautes tant que $kT \ll h\nu$. Lorsque cette condition est vérifiée, l'énergie oscillatoire des oscillateurs ne dépend pratiquement pas de la température et de ce fait n'exerce aucune influence sur la capacité calorifique du gaz. C'est pour cela que dans la théorie de la capacité calorifique des gaz biatomiques on peut négliger les oscillations des atomes *1* et *2* le long de la droite *12* (cf. fig. 47) chaque fois que $kT \ll h\nu$. La théorie quantique se distingue de la théorie classique formelle par ce qu'elle tient compte des oscillations de zéro que la théorie classique rejette, considérant que les molécules sont des formations absolument rigides. Néanmoins cette différence d'approche ne se répercute pas sur la valeur de la capacité calorifique puisque *l'énergie des oscillations de zéro ne dépend pas de la température.* Le modèle de la molécule biatomique rigide ne peut être utilisé que si $kT \ll h\nu$. Si cette condition n'est pas vérifiée, le modèle classique devient inutilisable. Lorsque la température s'élève, la quantité kT devient comparable à $h\nu$ et successivement les différents niveaux oscillatoires de la molécule biatomique commencent à s'exciter. La température définie par l'égalité

$$T_v = \frac{h\nu}{k} \tag{69.2}$$

s'appelle *température caractéristique*. Pour $T \gg T_v$ les oscillations exercent une influence notable sur la capacité calorifique du gaz biatomique. Lorsque $T \ll T_v$ seules sont notables les oscillations de zéro qui n'exercent aucune influence sur la capacité calorifique. Pour l'hydrogène $T_v \sim 6000$ K.

8. Les rotations des molécules exercent une influence analogue sur la capacité calorifique des gaz. L'énergie de rotation est elle aussi quantifiée et ses valeurs permises sont données par la formule de mécanique quantique

$$\varepsilon_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\, l\,(l+1), \tag{69.3}$$

où I est le moment d'inertie de la molécule et l un nombre entier pouvant avoir pour valeur 0, 1, 2, 3, . . . Les distances entre les niveaux ne sont pas constantes et augmentent en progression arithmétique. Dans l'état de plus faible énergie $l = 0$ et les rotations ne sont pas excitées. Dans l'état $l = 1$ l'énergie de rotation est égale à

$$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 I}. \qquad (69.4)$$

Si $kT \ll \varepsilon_1$, l'énergie thermique moyenne de la molécule ne suffit pas à l'excitation des rotations et on n'aura donc pas à en tenir compte dans le calcul de la capacité calorifique. Dans le cas où $kT \gg \varepsilon_1$, de nombreux niveaux rotatoires seront excités et le caractère discret des niveaux d'énergie n'exerce que peu d'influence sur la capacité calorifique. De façon approchée on pourra appliquer alors aux degrés de liberté de rotation le théorème classique de l'équipartition de l'énergie cinétique. La température caractéristique pour les rotations de la molécule est donnée par la formule

$$T_r = \frac{\varepsilon_1}{k} = \frac{h^2}{4\pi^2 I k}. \qquad (69.5)$$

Pour $T \gg T_r$ c'est la théorie classique qui est valable et pour $T \ll T_r$ les rotations n'étant pas excitées, elles n'exercent aucune influence sur la capacité calorifique. Pour les molécules d'hydrogène tournant autour des axes XX et ZZ (cf. fig. 47) la température caractéristique $T_r \sim 175$ K. Les rotations autour de l'axe XX ne sont pas excitées, le moment d'inertie correspondant étant trop petit. Pour cette même raison les rotations des atomes des gaz monoatomiques ne sont pas excitées elles non plus.

9. Ces différentes considérations s'appliquent non seulement aux oscillations des oscillateurs harmoniques et aux rotations des molécules rigides mais en général à tous les systèmes quantiques. Elles montrent que *le caractère discret des niveaux d'énergie est incompatible avec le théorème classique de l'équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté.* Ce n'est que lorsque l'énergie moyenne kT de l'agitation thermique est grande par rapport à la différence d'énergie entre les niveaux supérieurs et le niveau le plus bas que de nombreux niveaux d'énergie se trouvent excités. Dans ces conditions le caractère discret des niveaux d'énergie s'estompe et le système atomique se comporte comme un système classique dont l'énergie varie de façon continue. Il s'ensuit que *plus la température est élevée, mieux se vérifie le théorème classique de la répartition uniforme de l'énergie entre les degrés de liberté.*

10. Nous n'avons pas abordé ci-dessus l'aspect quantitatif de la théorie quantique de la capacité calorifique. Nous le ferons au chapitre VI. Notre examen qualitatif montre cependant que le seul concept du caractère discret des niveaux d'énergie est déjà suffisant

pour décider dans quels cas on peut utiliser et dans quels autres on ne peut utiliser la théorie classique et ses grossiers modèles mécaniques. Evaluons, par exemple, la chaleur massique molaire de l'oxygène porté à des températures égales ou supérieures à 1000 eV. A la température ordinaire tous les atomes se trouvent dans l'état fondamental qui est l'état le plus bas où aucun niveau électronique n'est excité. Comme les oscillations atomiques dans la molécule ne sont pas excitées elles non plus, la molécule d'oxygène se comporte conformément au modèle biatomique rigide. Lorsque la température s'élève les molécules d'oxygène se dissocient d'abord en atomes qui à plus hautes températures commencent à s'ioniser, i.e. à perdre des électrons. Les atomes commencent à perdre les électrons de valence qui sont faiblement attachés aux noyaux atomiques. Si la température monte encore, les ions perdent des électrons intérieurs. Pour enlever le dernier électron on devra dépenser une énergie d'environ 870 eV. Ainsi aux températures égales ou supérieures à 1000 eV tous les électrons se trouveront détachés des noyaux atomiques. La substance passe alors à l'état de plasma complètement ionisé constitué par des électrons et des noyaux atomiques « nus ». Chaque atome fournit ainsi 9 particules — un noyau et 8 électrons; chaque molécule se décompose donc en 18 particules — deux noyaux et 16 électrons. Si on néglige l'énergie potentielle d'interaction des particules, la totalité de l'énergie interne est représentée par l'énergie cinétique des mouvements thermiques des noyaux atomiques et des électrons. L'énergie moyenne d'une particule étant égale à 3/2 kT, l'énergie moyenne de toutes les particules formées à partir d'une molécule est égale à $18 \cdot {}^3/_2\, kT = 27\, kT$ et l'énergie interne d'une mole est $U = 27\ NkT = 27\ RT$; la chaleur molaire $C_V = 27R \approx \approx 54$ cal/(K·mole).

11. Illustrons encore les considérations ci-dessus par le mouvement brownien rotatoire que nous avons considéré au § 65. Il s'agit de décider si le théorème classique de l'équipartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté est applicable à ce cas. Nous pouvons considérer le petit miroir comme un oscillateur harmonique de fréquence propre

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_1}{I}}.$$

En posant $I \sim 0{,}01$ g·cm², on obtient $\nu \sim 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}, $h\nu \sim \sim 10^{-31}$ erg, tandis que l'énergie moyenne de l'agitation thermique $kT \sim 4 \cdot 10^{-14}$ erg. Ainsi $\frac{h\nu}{kT} \sim 2{,}5 \cdot 10^{-18}$, ce qui montre que $kT \gg h\nu$. Il s'ensuit que le théorème de l'équipartition de l'énergie est sûrement vérifié dans ce cas.

CHAPITRE VI

LES DISTRIBUTIONS STATISTIQUES

§ 70. Notions élémentaires de la théorie des probabilités

1. Du point de vue de la théorie moléculaire, les grandeurs physiques auxquelles on a affaire en thermodynamique ou en n'importe quelle autre branche de la physique macroscopique doivent être considérées comme des *valeurs moyennes* que prennent dans des conditions données certaines fonctions des états microscopiques du système (cf. § 9). On dit alors que les grandeurs concernées présentent un *caractère statistique* ou sont des *grandeurs statistiques*. Au chapitre précédent nous avons donné plusieurs exemples de grandeurs statistiques (pression, densité, température, carré moyen de déplacement d'une particule brownienne, etc.) ainsi que les méthodes de calcul de ces grandeurs. Le fait que ces grandeurs soient régies par des lois auxquelles les atomes et les molécules isolés n'obéissent pas résulte de l'énormité du nombre de particules contenues dans les corps macroscopiques. Ces lois, ainsi que toutes les lois, se manifestant lorsque le nombre d'individus constituant les ensembles étudiés est très grand, sont appelées *lois statistiques* ou *de probabilité.*

Supposons que l'on joue à pile ou face avec une pièce de monnaie. Il est impossible de prédire ce qu'on obtiendra au lancement de la pièce — pile ou face. Quoique le mouvement de la pièce obéisse rigoureusement aux lois de la mécanique, ce mouvement, ainsi que les conditions initiales du lancement de la pièce, dépendent de facteurs incontrôlables et imprévisibles tellement nombreux qu'on ne peut prévoir le résultat du lancement. Mais si le nombre de lancements est très grand, le nombre de fois où on obtient pile est proche du nombre de fois où on obtient face. Cette égalité sera d'autant plus rigoureuse que le nombre de lancements aura été plus grand. On est en présence d'une loi statistique. Cet exemple montre aussi que les prévisions fondées sur les lois statistiques ne sont pas absolument certaines, n'étant que des éventualités. Presque toutes les lois de la physique macroscopique sont des lois statistiques, mais comme dans les corps macroscopiques le nombre d'atomes ou de molécules est extrêmement grand, ces lois statistiques et les conclusions qu'on peut en tirer deviennent absolument certaines.

La physique classique estimait que les lois statistiques déterminant les comportements des systèmes macroscopiques étaient fondées sur des *lois dynamiques* exactes régissant le comportement des atomes,

des molécules et des particules qui les constituent. La physique quantique va plus loin encore en affirmant que les lois élémentaires du microcosme sont elles aussi des lois statistiques. Du point de vue quantique, il n'existe aucune loi dynamique rigoureuse, toutes sont des lois statistiques. Nous n'allons pas entrer dans les détails de ces questions, car le point de vue classique suffira pour nos besoins.

Du point de vue strictement mathématique, qui ne s'intéresse pas à la signification concrète des grandeurs considérées, les lois statistiques font l'objet de la *théorie des probabilités*. Nous donnons ci-dessous les notions les plus simples de la théorie des probabilités que nous aurons à utiliser dans ce qui suit.

2. La théorie mathématique des probabilités est aujourd'hui une science axiomatique abstraite. On entend par probabilités des nombres satisfaisant à un système d'axiomes dont on déduit toutes les conséquences théoriques possibles. La théorie abstraite n'a que faire de la signification concrète des probabilités, qui n'apparaît que lorsqu'on passe de la théorie à des applications concrètes. En physique, ainsi que dans toutes les autres applications, on donne la préférence à une autre approche de la théorie des probabilités où celles-ci sont intimement liées à leur interprétation concrète. Cette approche fut celle de toute la théorie des probabilités depuis l'origine jusqu'aux années vingt de notre siècle, où les mathématiciens firent valoir leurs critiques justifiées de la théorie. Cette approche convient néanmoins pour se faire une idée de la théorie des probabilités.

3. *En théorie des probabilités on appelle événement tout phénomène dont l'existence n'est pas absolument certaine.* On appelle *épreuve* toute expérience ou tout ensemble de conditions où se produit l'un des événements.

Si dans des conditions données l'événement se réalise nécessairement, on dit que c'est un événement *certain* et s'il ne peut se réaliser on dira que c'est un événement *impossible*. Supposons par exemple que l'on dessine un triangle sur une feuille de papier. L'événement consistant en ce que l'on dessinera un triangle, dont chacun des côtés aura une longueur plus petite que la somme des longueurs des deux autres côtés, est un événement certain. La réalisation du cas contraire où la longueur d'un côté serait plus grande que la somme des longueurs des deux autres côtés est également un événement, mais un événement impossible.

Un événement est dit aléatoire si à l'épreuve il peut se réaliser ou non. Par exemple, au jeu de pile ou face, on peut tirer soit pile, soit face. C'est un événement aléatoire. Plaçons dans une urne plusieurs boules identiques et numérotées et brassons-les soigneusement. Si on tire au hasard une boule, le tirage d'une boule ayant un numéro donné d'avance sera aussi un événement aléatoire.

4. *On appelle somme de deux événements A et B l'événement consistant en la réalisation ou de l'événement A ou de l'événement B (sans*

préciser lequel de ces événements se réalise). Par exemple, si l'urne contient une boule rouge, une boule verte et une boule blanche, le tirage d'une boule de couleur est la somme de deux événements: 1) tirage de la boule rouge, 2) tirage de la boule verte. La somme des événements A et B est notée $A + B$. *On appelle produit de deux événements A et B l'événement correspondant à la réalisation de l'événement A et de l'événement B.* Par exemple, si on lance une pièce deux fois de suite, l'apparition de face au premier lancement et de pile au second est le produit de deux événements: 1) apparition de face au premier lancement et 2) apparition de pile au second lancement. Le produit des événements A et B est noté AB.

On dira que les événements $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sont exclusifs si au cours d'une épreuve l'un d'eux (peu importe lequel) doit se produire nécessairement. Il est bien évident que la somme de ces événements constitue un événement certain. *On dira que les événements $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sont incompatibles si l'apparition de l'un exclut l'apparition de n'importe quel autre événement.* Il est clair que le produit d'événements incompatibles est un événement impossible. *On dira que deux événements aléatoires sont équiprobables s'il n'y a aucune raison d'espérer qu'au cours des épreuves l'un d'eux se produira plus souvent que l'autre.* Au jeu de pile ou face l'apparition de pile et de face sont des événements équiprobables. *On dira que plusieurs événements sont équiprobables si toute paire d'événements est équiprobable.*

5. *La probabilité d'un événement aléatoire constitue une mesure quantitative de l'éventualité de sa réalisation.* Pour introduire cette mesure quantitative considérons n événements exclusifs, incompatibles et équiprobables $A_1, A_2, \ldots, A_n$. La probabilité de chaque événement est la fraction $1/n$. Par exemple, si une urne contient 100 boules identiques numérotées et soigneusement brassées, la probabilité de tirer au hasard la boule numérotée 1 est égale à 1/100.

Etendons la notion de probabilité au cas où les événements exclusifs et incompatibles $A_1, A_2, \ldots, A_n$ ne sont pas équiprobables, mais peuvent être présentés sous forme d'une somme d'événements équiprobables qui en sont des cas particuliers. Supposons par exemple que l'événement A_i soit décomposé en m_i événements exclusifs, incompatibles et équiprobables $A_{i1}, A_{i2}, \ldots, A_{im_i}$. Tous les événements $A_{11}, A_{12}, \ldots, A_{n1}, A_{n2}, \ldots, A_{nm_n}$ seront évidemment exclusifs, incompatibles et équiprobables. La probabilité de l'événement A_i est le rapport

$$P(A_i) = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \ldots + m_n}. \tag{70.1}$$

Un événement est dit événement *favorable* s'il apparaît parmi les événements $A_{i1}, A_{i2}, \ldots, A_{im_i}$. La définition de la probabilité donnée plus haut peut être formulée comme suit. *La probabilité*

d'un événement est le rapport du nombre d'événements équiprobables favorables à cet événement au nombre total de toutes les éventualités équiprobables pouvant se produire au cours d'une épreuve.

Les deux cas limites d'un événement aléatoire sont, d'une part, l'événement certain et, d'autre part, l'événement impossible. La probabilité d'un événement certain est égale à l'unité et celle d'un événement impossible est nulle.

Exemple 1. Une urne contient 100 boules soigneusement brassées qui ne se distinguent que par la couleur: 30 blanches, 25 rouges et 45 vertes. Quelle est la probabilité de tirer une boule blanche? Dans une épreuve le nombre d'éventualités équiprobables est égal à $30 + 25 + 45 = 100$. Le nombre d'éventualités équiprobables favorables au tirage d'une boule blanche est égal à 30. La probabilité de tirage d'une boule blanche est $P_{bl} = 30/100 = 3/10$. On trouve de même pour la boule rouge $P_r = 25/100 = 1/4$ et pour la boule verte $P_v = 45/100 = 9/20$.

6. La définition de la probabilité (70.1) présuppose que dès avant l'épreuve on dispose de raisons (considérations de symétrie, d'homogénéité, etc.) d'estimer l'équiprobabilité des événements et de les représenter sous forme de sommes d'événements équiprobables. On dit qu'il s'agit alors d'une *probabilité a priori*, donc d'une probabilité estimée avant épreuve. Il n'est pas facile de se faire une idée de l'équiprobabilité des événements même dans des cas simples, comme le montre l'exemple suivant.

Exemple 2. On lance deux fois une pièce de monnaie. Quelle est la probabilité d'obtenir face au moins une fois sur deux? Avec deux lancements, on dispose de quatre éventualités équiprobables:

1) face face,
2) face pile,
3) pile face,
4) pile pile. (A)

Les trois premières éventualités sont favorables à l'événement désiré. La probabilité cherchée est donc 3/4. D'Alembert (1717-1783) réfutait ce résultat en disant que si le premier lancement produit face, le second ne sert à rien puisqu'il est clair que nous avons obtenu l'éventualité favorable. Aussi au lieu de considérer quatre éventualités différentes, il n'en considère que trois:

1) face,
2) pile face,
3) pile pile. (A')

Deux éventualités sont alors favorables et la probabilité cherchée est égale à 2/3. La situation est analogue si on lance la pièce trois fois. Il s'agit de trouver la probabilité d'obtenir face au moins une fois sur trois. On a ici huit éventualités équiprobables:

1) face face face,
2) face face pile,
3) face pile face, (B)

4) face pile pile,
5) pile face face,
6) pile face pile,
7) pile pile face,
8) pile pile pile.

Il y a sept éventualités favorables et la probabilité cherchée est égale à 7/8. Selon D'Alembert l'apparition de face rend inutiles les lancements ultérieurs et il ne retient que quatre éventualités:

1) face,
2) pile face, (B')
3) pile pile face,
4) pile pile pile.

Trois éventualités sont favorables et la probabilité cherchée est égale à 3/4. L'erreur que commettait D'Alembert consistait à considérer les éventualités (A') et (B') comme équiprobables, tandis qu'elles ne le sont pas.

7. Si on ne pouvait utiliser que la définition (70.1) le calcul des probabilités impliquerait la décomposition des événements en événements équiprobables dans chaque cas concret. Cette difficulté est levée par les théorèmes fondamentaux de la théorie des probabilités: le *théorème de composition* et le *théorème de multiplication des probabilités.*

Théorème de composition des probabilités. *La probabilité d'une somme d'événements incompatibles est égale à la somme des probabilités de ces événements.*

Décomposons les événements exclusifs et incompatibles $A_1, A_2, \ldots, A_n$ en événements équiprobables comme nous l'avons fait pour établir la formule (70.1). Supposons que l'événement B est la somme des événements A_1 et A_2, i.e. produit soit l'événement A_1, soit l'événement A_2. Comme les événements A_1 at A_2 sont incompatibles, le nombre d'éventualités équiprobables favorables à l'événement B est égal à la somme des éventualités équiprobables favorables aux événements A_1 et A_2, i.e. à $m_1 + m_2$. La probabilité de l'événement B est

$$P(B) = \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2 + \ldots + m_n} = P(A_1) + P(A_2).$$

Ainsi si les événements A_1 et A_2 sont incompatibles, on a

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2). \tag{70.2}$$

E x e m p l e 3. Dans l'exemple 1 la probabilité de tirer de l'urne une boule rouge est $P_r = 25/100$, celle de tirer une boule verte est $P_v = 45/100$; la probabilité de tirer une boule colorée est

$$P_{col} = \frac{25+45}{100} = P_r + P_v = \frac{70}{100} = \frac{7}{10}.$$

E x e m p l e 4. Dans l'exemple 2 la probabilité de l'événement 1) du groupe (A') est égale à 1/2 et les probabilités des événements 2) et 3) de ce même groupe sont égales à 1/4. En effet l'événement 1) du groupe (A') est la somme des événements incompatibles équiprobables 1) et 2) du groupe (A).

Il s'ensuit que la probabilité de voir apparaître face au moins une fois dans deux parties est selon le théorème de composition des probabilités

$$P=\frac{1}{2}+\frac{1}{4}=\frac{3}{4},$$

résultat correct. On justifie de même le résultat de trois parties. Les probabilités des événements du groupe (B') sont respectivement égales à 1/2, 1/4, 1/8, 1/8; la probabilité dont il s'agit dans l'exemple 2 est donc égale à

$$P=\frac{1}{2}+\frac{1}{4}+\frac{1}{8}=\frac{7}{8},$$

qui est aussi le résultat correct.

La somme des probabilités de tous les événements exclusifs et incompatibles est égale à l'unité:

$$P_1+P_2+\ldots+P_n=1. \tag{70.3}$$

Cette assertion est une conséquence directe du théorème de la composition des probabilités. En effet, puisque les événements sont exclusifs, la réalisation de l'un d'eux (quel qu'il soit) est un événement certain dont la probabilité est égale à l'unité. D'autre part, selon le théorème de la composition des probabilités, la probabilité de cet événement peut être représentée par la somme $P_1 + P_2 + \ldots + P_n$. On arrive ainsi à la relation (70.3).

La relation (70.3) est souvent appelée *condition de normalisation de la probabilité*. En principe on pourrait définir la probabilité non par (70.1), mais par une expression qui lui est proportionnelle, donc par l'expression (70.1) multipliée par un coefficient numérique constant et arbitraire k. Dans ce dernier cas la relation (70.3) n'existerait plus. Ce n'est que pour $k = 1$ que la condition de normalisation est de la forme (70.3).

Lorsqu'il n'y a que deux événements exclusifs et incompatibles, on dit que ce sont des événements contraires. A chacun de ces événements correspond un événement contraire qui consiste en ce que le premier ne se réalisera pas. De toute évidence la somme des probabilités d'événements contraires est égale à l'unité.

8. Théorème de multiplication des probabilités. *La probabilité du produit de deux événements A et B est égale au produit de la probabilité P (A) de l'un d'eux par la probabilité de l'autre calculée en supposant que le premier événement s'est déjà réalisé.*

Cette dernière probabilité s'appelle probabilité conditionnelle de l'événement B par rapport à l'événement A ; on la note P (B/A). Ainsi

$$P(AB)=P(A)\,P(B/A). \tag{70.4}$$

Pour démontrer ce théorème on supposera que parmi les n éventualités exclusives, incompatibles et équiprobables

$$C_1,\ C_2,\ \ldots,\ C_l,\ C_{l+1},\ \ldots,\ C_m,\ C_{m+1},\ \ldots,\ C_n$$

l'événement A est favorisé par les m premières éventualités; toutes les autres ne lui sont pas favorables. Supposons encore que parmi les m éventualités

$$C_1, C_2, \ldots, C_l, C_{l+1}, \ldots, C_m$$

les l premières favorisent l'événement B, les autres ne lui sont pas favorables. Il s'ensuit que le nombre d'éventualités favorables pour A et pour B est égal à l; il en résulte que $P(AB) = l/n$. Il est par ailleurs évident que $P(A) = m/n$. Si l'événement A s'est déjà produit, les éventualités $C_{m+1}, \ldots, C_n$ deviennent impossibles, tandis que toutes les autres éventualités $C_1, C_2, \ldots, C_l, C_{l+1}, \ldots$ $\ldots, C_m$ continuent à être équiprobables. Par suite $P(B/A) = l/m$. Ainsi

$$P(A)\,P(B/A) = \frac{m}{n}\,\frac{l}{m} = \frac{l}{n} = P(AB),$$

ce qui démontre le théorème.

Si on inverse l'ordre des événements A et B, on démontre que

$$P(AB) = P(B)\,P(A/B). \tag{70.5}$$

Notons un cas particulier important de ce théorème. Supposons que la probabilité de chacun des deux événements A et B est indépendante de la réalisation du second événement. On dira que ces événements sont *statistiquement indépendants* ou *indépendants* tout court. Pour des événements indépendants

$$P(AB) = P(A)\,P(B), \tag{70.6}$$

i.e. *la probabilité du produit de deux événements indépendants est égale au produit de leurs probabilités.*

Exemple 5. Une urne contient quatre boules identiques numérotées 1, 2, 3, 4. Quelle est la probabilité de tirer l'une à la suite de l'autre deux boules marquées 1 et 2? Tirons une boule. La probabilité de ce qu'elle porte le numéro 1 ou 2 (événement A) est égale, selon le théorème de la composition des probabilités, à $P(A) = 1/4 + 1/4 = 1/2$. Si l'événement A s'est réalisé, il ne reste dans l'urne que trois boules, dont l'une est numérotée 1 ou 2. La probabilité de tirer cette boule-là (événement B) est égale à $P(B/A) = 1/3$. D'après le théorème de la multiplication des probabilités, la probabilité cherchée est $P(AB) =$ $= 1/2 \cdot 1/3 = 1/6$.

Vérifions le résultat obtenu par un calcul direct des éventualités équiprobables. Représentons les événements exclusifs, incompatibles et équiprobables par le tableau

$\underline{12}$	$\underline{21}$	31	41
13	23	32	42
14	24	34	43

Le premier chiffre désigne le numéro de la boule du premier tirage; le second chiffre désigne le numéro de la boule du deuxième tirage. Le nombre de toutes les éventualités équiprobables est égal à 12. A l'événement qui nous importe sont favorables deux éventualités 12 et 21 (elles sont soulignées). La probabilité cherchée est donc $2/12 = 1/6$.

16—01733

Modifions le problème de la manière suivante. Ayant tiré une boule, on note son numéro, on la remet dans l'urne et on brasse toutes les boules. Le second tirage se réalise donc dans des conditions identiques au premier (même nombre de boules dans l'urne). Ainsi les événements A et B deviennent indépendants. La probabilité $P(A)$ reste la même que dans le cas précédent, égale à 1/2. Calculons $P(B)$. Si le premier tirage amène une boule marquée 1 (2), l'événement B consiste à tirer lors du deuxième tirage une boule marquée 2 (1). La probabilité de cet événement est $P(B) = 1/4$. Selon le théorème de multiplication des probabilités $P(AB) = P(A)\,P(B) = 1/2 \cdot 1/4 = 1/8$. Il est facile de se rendre compte de la justesse de ce résultat en écrivant toutes les éventualités équiprobables

11	$\underline{21}$	31	41
$\underline{12}$	22	32	42
13	23	33	43
14	24	34	44

Les éventualités favorables sont soulignées.

9. La définition de la probabilité *a priori* se heurte parfois à des difficultés de principe. Supposons, par exemple, que l'on jette un dé à jouer dont les faces sont numérotées 1, 2, 3, 4, 5, 6. Si le dé est absolument homogène et a la forme d'un cube parfaitement régulier, il laisse à chacune des six faces une chance égale d'apparaître ; ce seront donc des événements équiprobables. Mais si le dé n'est pas homogène ou si sa forme n'est pas régulière, il n'en sera pas ainsi et quoique la notion de probabilité conserve toute sa signification, on ne saurait imaginer comment faire pour discerner les événements équiprobables. Il faut alors disposer d'un autre procédé permettant, ne serait-ce qu'en principe, de calculer les probabilités dans de tels cas. L'un des procédés permettant de le faire consiste en ceci :

Supposons que l'on ait lancé le dé n fois et que le point 1 soit apparu n_1 fois. Le rapport $\nu_1 = n_1/n$ s'appelle *fréquence relative* de réalisation de l'événement considéré. L'expérience montre que si n croît indéfiniment, la fréquence relative ν_1 tend vers une limite bien déterminée. Il est bien évident que si on jette un dé parfait, cette limite doit être égale à 1/6, égale donc à la probabilité telle que nous l'avons définie plus haut. Il est par suite tout indiqué de définir la probabilité des événements dans les cas les plus généraux par la relation

$$P_1 = \lim_{n\to\infty} \nu_1 \equiv \lim_{n\to\infty} \frac{n_1}{n}. \tag{70.7}$$

Il va de soi que cette définition ne s'applique pas seulement au lancement des dés, mais à tous les cas où les épreuves font apparaître un nombre fini d'alternatives.

10. On utilise en physique une autre interprétation des probabilités en tout point analogue à (70.7). Illustrons-la par un exemple simple. Soit un vase clos dans lequel se trouve une seule molécule.

Elle entre en collision avec les parois du vase (qui présentent une structure moléculaire) et s'y réfléchit de façon désordonnée. Lors de ses déplacements la molécule visitera différentes parties du vase. Isolons en pensée un certain volume v dans le vase et cherchons à déterminer la probabilité de présence de la molécule dans ce volume. Pour ce faire, nous devrons observer la molécule pendant un temps T. Supposons que la molécule ait séjourné dans ce volume v pendant le temps t. Le rapport t/T représentera alors le temps de séjour relatif de la molécule dans le volume v. La limite de ce rapport

$$P = \lim_{T\to\infty} \frac{t}{T} \qquad (70.8)$$

est la probabilité de présence de la molécule dans le volume v. La loi statistique se manifeste en ce que, conformément aux données expérimentales, la limite (70.8) existe bien.

11. Les notions de *valeur moyenne* et d'*espérance mathématique* jouent un rôle des plus importants en théorie des probabilités. Illustrons-les par un exemple concret. Supposons qu'on ait réalisé N mesures semblables d'une même grandeur a dans des conditions invariables, et que dans n_1 mesures on ait trouvé la valeur a_1, dans n_2 mesures la valeur a_2, . . ., dans n_m mesures la valeur a_m $(n_1 + n_2 + \ldots + n_m = N)$. La valeur moyenne de la grandeur mesurée est donnée par l'expression

$$\langle a\rangle = \frac{n_1a_1 + n_2a_2 + \ldots + n_ma_m}{N} = \nu_1a_1 + \ldots + \nu_ma_m. \qquad (70.9)$$

Supposons pour simplifier qu'en dehors des valeurs a_1, a_2, ..., a_m il ne peut apparaître aucun autre résultat ; ces résultats sont donc exclusifs et incompatibles. Si on augmente indéfiniment le nombre N, les fréquences ν_1, ν_2, . . ., ν_m tendront vers leurs valeurs limites P_1, P_2, . . ., P_m qui sont les probabilités de réalisation des valeurs a_1, a_2, . . ., a_m au cours des mesures. L'expression (70.9) se ramène à :

$$\text{Esp.m.}a = P_1a_1 + P_2a_2 + \ldots + P_ma_m. \qquad (70.10)$$

La somme (70.10) définit l'*espérance mathématique de la grandeur a*.

En général il est impossible de déterminer la valeur vraie de a, car les mesures, aussi précises soient-elles, sont toujours entachées d'erreurs. (On ne constate d'exceptions à cette règle que lorsqu'on dénombre une quantité finie d'objets. Le nombre d'habitants d'une maison ou le nombre d'arbres dans un jardin peuvent être dénombrés exactement.) On peut éliminer les erreurs systématiques par une étude approfondie des appareils et des méthodes de mesure. Mais les erreurs aléatoires subsistent toujours et on réduit leur influence par répétition des mesures. L'idéal serait de pouvoir calculer l'espérance mathématique de la grandeur mesurée, car elle représente-

rait le résultat définitif des mesures que l'expérimentateur aurait tendance à considérer comme la valeur vraie de la grandeur mesurée. Comme le calcul de l'espérance mathématique exigerait la répétition indéfinie des mesures, on se contente en pratique de valeurs moyennes calculées sur un nombre de mesures aussi grand que possible.

On peut dire que l'espérance mathématique est la limite vers laquelle tend la valeur moyenne $\langle a \rangle$ lorsque le nombre N croît indéfiniment. Il importe de bien distinguer ces deux notions dans des raisonnements rigoureux. Mais dans les cas usuels on n'utilise guère le terme « espérance mathématique » en appelant valeur moyenne aussi bien la quantité définie par (70.9) que celle définie par (70.10).

12. Nous allons esquisser brièvement quelques aspects de la théorie des erreurs. Bien que nous n'en ayons nul besoin dans notre cours, certaines questions de la théorie des erreurs sont à la base du dépouillement statistique des résultats de mesures, ce qui explique l'attention que nous devons leur accorder. Il s'agira dans ce qui suit des *erreurs aléatoires*.

On appelle erreur la différence entre la valeur mesurée et la valeur vraie de la grandeur mesurée. Si après N mesures semblables on obtient N valeurs de la grandeur mesurée $a_1, a_2, \ldots, a_N$, les erreurs de ces différentes mesures sont définies par la relation

$$x_i = a_i - a \quad (i = 1, 2, \ldots, N). \tag{70.11}$$

Pour caractériser la précision moyenne de l'instrument de mesure et celle de la méthode de mesure, on utilise l'*erreur quadratique moyenne de chaque mesure* qui est la racine carrée du carré moyen de l'erreur d'une mesure individuelle :

$$\Delta_{\text{qu}} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_N^2}{N}}. \tag{70.12}$$

Comme on ne connaît pas la vraie valeur de la grandeur mesurée a, on ne peut faire le calcul exact des erreurs $x_1, x_2, \ldots$ et de la quantité Δ_{qu}. On doit se contenter alors d'une estimation probabiliste de la quantité Δ_{qu}. Pour le faire on introduit la notion de l'*écart des différentes valeurs mesurées par rapport à la valeur moyenne* $\langle a \rangle$:

$$y_i = a_i - \langle a \rangle \quad (i = 1, 2, \ldots, N). \tag{70.13}$$

Ces écarts vérifient l'identité

$$\sum y_i = 0, \tag{70.14}$$

qui découle directement de la définition de la moyenne arithmétique $\langle a \rangle$. Notons que pour les erreurs x_i on ne peut écrire une expression telle que (70.14). Il est bien évident que l'on ne connaît pas la vraie valeur de la somme des erreurs $\sum x_i$ mais si on répète indéfiniment la série de N mesures, on peut affirmer que l'espérance mathématique de cette somme sera nulle :

$$\text{Esp.m.} \sum x_i = 0. \tag{70.15}$$

C'est ce qui témoigne du caractère aléatoire des erreurs.

Il s'ensuit de (70.11) et (70.13) que $x_i = y_i + \delta$, où δ est une constante égale à $\delta = \langle a \rangle - a$. δ a la signification de l'erreur commise sur la moyenne des résultats et ne peut donc être calculée exactement. Mais on peut donner une esti-

mation probabiliste de la valeur absolue de δ, ou ce qui est préférable, du carré de δ. La quantité $\delta_{qu} = \sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ s'appelle l'*erreur quadratique moyenne du résultat moyen* ou *écart type*. Le principal objet de la théorie des erreurs est le calcul de l'écart type. En élevant l'égalité $x_i = y_i + \delta$ au carré et en sommant sur tous les i, on obtient en vertu de (70.14)

$$\sum x_i^2 = \sum y_i^2 + \sum \delta^2,$$

soit

$$N \langle x^2 \rangle = \sum y_i^2 + N\delta^2.$$

Ensuite

$$\delta = \frac{\sum a_i}{N} - a = \frac{\sum (a_i - a)}{N} = \frac{\sum x_i}{N},$$

d'où

$$N\delta^2 = \frac{1}{N} \sum x_i^2 + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \sum x_i x_j.$$

La première somme du second membre est essentiellement positive et égale à $\langle x^2 \rangle$. Quant à la double somme, on ne peut rien présumer de sa valeur. On peut seulement affirmer que par répétition indéfinie de la même série de N mesures la double somme pourra prendre avec la même probabilité une valeur positive ou négative. L'espérance mathématique sera égale à zéro tout comme celle de (70.15). Pour arriver à une estimation probabiliste du carré moyen $\langle \delta^2 \rangle$ on remplace la double somme $\sum \sum x_i x_j$ par son espérance mathématique. On obtient ainsi $N \langle \delta^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$ et

$$N \langle x^2 \rangle = \sum y_i^2 + \langle x^2 \rangle.$$

On en tire

$$\Delta_{qu} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{N-1}}, \tag{70.16}$$

$$\delta_{qu} = \sqrt{\frac{\langle x^2 \rangle}{N}} = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{N(N-1)}} = \frac{\Delta_{qu}}{\sqrt{N}}. \tag{70.17}$$

Dans les seconds membres de ces formules ne figurent que des quantités connues — les écarts des résultats des différentes mesures par rapport à la valeur moyenne $\langle a \rangle$. Il s'ensuit que les formules (70.16) et (70.17) peuvent servir au calcul des erreurs quadratiques moyennes Δ_{qu} ou δ_{qu} ou plus exactement à leur estimation probabiliste.

Il est d'usage d'exprimer le résultat définitif d'une mesure par une expression telle que

$$a = \langle a \rangle \pm \delta_{qu}.$$

La quantité δ_{qu} détermine le nombre de chiffres décimaux certains limitant la précision de la valeur de la grandeur mesurée. La quantité Δ_{qu} ne dépend pas du nombre de mesures. Si on augmente le nombre de mesures, on ne fait qu'apporter des corrections à la valeur de Δ_{qu}. Par suite $\delta_{qu} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, ce qui montre que pour accroître d'un ordre de grandeur la précision du résultat, la précision de chaque mesure étant invariable, on doit augmenter de 100 fois le nombre

de mesures. Pour augmenter la précision de deux ordres de grandeur, le nombre de mesures doit augmenter de 10 000 fois. On voit que la répétition des mesures n'est efficace que si N est relativement petit.

13. Nous avons illustré la notion de probabilité par des exemples où l'ensemble d'événements pouvant se réaliser lors des épreuves était *fini*. On peut cependant se trouver en présence de cas où cet ensemble est *infini* et même *continu*. Citons, comme exemple, la mesure des grandeurs pouvant prendre une série de valeurs continue. On peut par exemple introduire la probabilité dP de ce que la valeur numérique de la grandeur mesurée soit comprise entre les limites a et $a + da$. Cette probabilité est proportionnelle à la largeur da d'un intervalle infiniment mince, ce qui permet d'écrire

$$dP = \rho(a)\, da,$$

le coefficient de proportionnalité ρ est en général fonction de a. La fonction $\rho(a)$ s'appelle *densité de probabilité*. La condition de normalisation (70.3) s'écrit

$$\int \rho(a)\, da = 1 \tag{70.18}$$

et la formule (70.10) de l'espérance mathématique devient

$$\text{Esp. m. } a = \int a\rho(a)\, da. \tag{70.19}$$

L'intégrale est prise sur toutes les valeurs possibles de a, mais dans tous les cas on peut prendre pour limites d'intégration $-\infty$ et $+\infty$ puisqu'en dehors du domaine de variation de a la densité de probabilité $\rho(a)$ est nulle.

§ 71. Distribution des vitesses des molécules gazeuses. Position du problème

1. A l'état d'équilibre statistique toutes les directions des vitesses des molécules gazeuses animées de mouvements thermiques sont équiprobables. S'il n'en était pas ainsi, le mouvement thermique des gaz ne serait pas désordonné. Dans cet état les vitesses absolues de toutes les molécules ne sauraient elles non plus être les mêmes, et si par hasard elles l'étaient à un instant donné, un tel état des choses ne pourrait durer longtemps du fait des chocs intermoléculaires. Considérons le modèle le plus simple de gaz où les molécules sont assimilées à des billes parfaitement élastiques et lisses qui n'interagissent que lors des chocs mutuels. Soient deux molécules *1* et *2* dont les vitesses v_1 et v_2 avant choc étaient orthogonales (fig. 49). La première molécule se déplaçait avant choc suivant la droite *12* passant par les centres des molécules et la deuxième se déplaçait le long d'une direction rectangulaire. Comme les billes

sont absolument lisses, les composantes tangentielles de leurs vitesses ne doivent pas varier du fait de leur collision. Selon la théorie élémentaire des collisions, les billes doivent échanger leurs vitesses

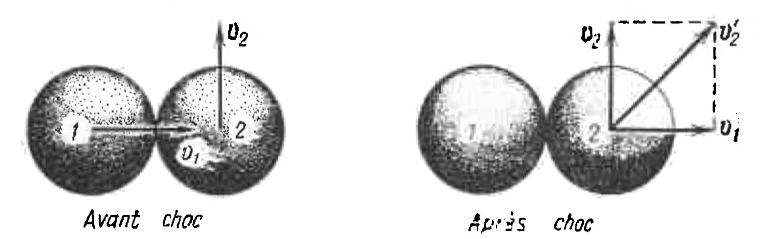


Fig. 49

normales. Après le choc la première bille s'arrêtera tandis que la vitesse de la seconde s'accroîtra de $\Delta v_2 = v_1'$ et deviendra égale à $v_2' = v_2 + v_1$. Cette vitesse se laisse représenter par la diagonale du parallélogramme construit avec les vecteurs v_1 et v_2. Si $v_1 = v_2$, on a $v_2' = v_1\sqrt{2}$. Cet exemple montre que lors des chocs varient aussi

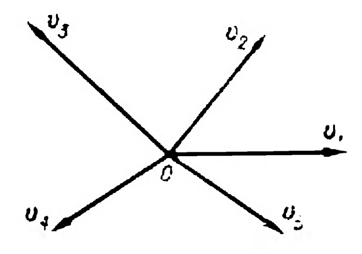


Fig. 50

bien les directions que les valeurs absolues des vitesses des molécules. Le cas des collisions que nous venons de considérer est un cas particulier parmi de nombreux autres. Les chocs sont infiniment variés et donnent lieu à toutes sortes de variations des vitesses, ce qui conduit finalement à une distribution statistique parfaitement définie des vitesses.

2. Le problème de la distribution des vitesses des molécules a été posé et résolu par Maxwell en 1859. Précisons d'abord l'énoncé du problème. Soit un vase fermé contenant un nombre N très grand de molécules gazeuses; on supposera qu'il n'y a aucun champ de force pouvant agir sur le gaz. Plaçons l'origine des coordonnées en un point arbitraire O de l'espace (fig. 50). Représentons les vecteurs vitesse $v_1, v_2, \ldots, v_N$ de toutes les molécules à un instant t. Les extrémités de ces vecteurs seront appelées *points représentatifs*.

L'ensemble de tous les points représentatifs forme un espace tridimensionnel dit *espace des vitesses*, où on peut introduire des coordonnées rectangulaires. Les coordonnées de tout point représentatif sont définies par les projections v_x, v_y, v_z du vecteur $\boldsymbol{v}$ sur les trois axes de coordonnées. Déterminer les vitesses de toutes les molécules équivaut à déterminer les positions des points représentatifs dans l'espace des vitesses. Du point de vue purement dynamique le problème de la distribution des vitesses des molécules se réduit à la détermination à tout instant des positions des points représentatifs dans l'espace des vitesses. Mais comme nous l'avons indiqué au § 9, lorsqu'il s'agit de systèmes comportant un nombre colossal de molécules, ce problème dynamique est insoluble et ne présente d'ailleurs aucun intérêt. On doit considérer le problème de la distribution des vitesses des molécules comme un problème de statistique que nous énoncerons comme suit.

3. Délimitons dans l'espace des vitesses un élément de volume qui du point de vue de la physique serait infiniment petit, ayant la forme d'un parallélépipède droit de côtés dv_x, dv_y, dv_z et centré au point de coordonnées v_x, v_y, v_z. Son volume est $d\omega = dv_x dv_y dv_z$ et il renferme un nombre dN de points représentatifs. Les vitesses des molécules varient à tout instant du fait de leurs interactions. On interprétera ce comportement en disant que les points représentatifs de certaines molécules quittent le volume $d\omega$, tandis que d'autres s'y introduisent. Cela signifie que le nombre dN des points représentatifs contenus dans le volume $d\omega$ n'est pas constant. Si l'élément $d\omega$ est choisi très petit, il contient peu de points représentatifs. Il peut arriver, par exemple, qu'à un instant donné le volume $d\omega$ contient un ou deux points représentatifs et qu'à un autre instant il n'en contient aucun. Le nombre dN des points représentatifs peut donc varier brusquement et de façon irrégulière au cours du temps. Afin d'éviter une telle situation il convient de choisir le volume $d\omega$ suffisamment grand pour qu'à tout instant il renferme un grand nombre de points représentatifs. Dans ce cas, en régime stationnaire, la variation du nombre dN sera relativement faible et sa valeur oscillera autour d'une valeur moyenne $\langle dN\rangle$; le comportement de la valeur moyenne $\langle dN\rangle$ sera régi alors par une loi statistique qu'il nous faut trouver. Le volume $d\omega$ doit cependant être assez petit pour pouvoir décrire la distribution des points représentatifs d'une manière précise et de plus il doit être suffisamment petit pour pouvoir assimiler les quantités dv_x, dv_y, dv_z, le volume $d\omega$ et le nombre dN à des différentielles infiniment petites. On arrive généralement à satisfaire à ces exigences parce que le nombre des molécules contenues dans tout gaz est extrêmement grand.

4. La signification du rapport $Nf(v) = \frac{\langle dN\rangle}{d\omega}$ est celle de la concentration moyenne des points représentatifs dans l'espace des

vitesses, qui est parfaitement analogue à la concentration des particules dans l'espace ordinaire. La grandeur $f(v)$ s'appelle *fonction de distribution des vitesses des molécules*. On peut la considérer comme la densité de probabilité de la distribution des points représentatifs des molécules dans l'espace des vitesses. Le problème statistique concernant la distribution des vitesses se ramène à la détermination de la fonction $f(v)$. En intégrant la quantité dN ou $\langle dN \rangle$ dans tout l'espace des vitesses, on obtient évidemment le nombre total N de molécules. On en déduit la condition de normalisation:

$$\int f(v)\, d\omega = 1 \qquad (71.1)$$

à laquelle doit satisfaire la fonction $f(v)$.

Dans ce qui suit nous aurons affaire aux nombres moyens $\langle dN \rangle$ et non aux valeurs instantanées dN. Aussi, pour alléger ces écritures, nous supprimerons le symbole $\langle\ \rangle$, ce qui signifie que dans ce qui suit dN désignera la valeur moyenne de ce nombre, i.e. $\langle dN \rangle$.

Conformément à la signification de la fonction de distribution, la quantité

$$dN = Nf(v)\, d\omega = Nf(v_x,\ v_y,\ v_z)\, dv_x dv_y dv_z \qquad (71.2)$$

représente le nombre moyen de molécules dont les composantes de la vitesse sont respectivement comprises entre v_x et $v_x + dv_x$, v_y et $v_y + dv_y$, v_z et $v_z + dv_z$. La fonction de distribution $f(v)$ varie de façon continue et régulière avec la vitesse v des molécules. Elle caractérise non pas la distribution vraie mais la distribution *moyenne* ou *probabiliste* des vitesses des molécules puisque dans tout élément de volume $d\omega$ de l'espace des vitesses le nombre réel des points figuratifs ne peut être qu'entier. Or dN, donné par (71.2), peut prendre n'importe quelle valeur réelle.

Lorsqu'on cherche à résoudre le problème statistique il est dénué de sens de se demander quel nombre de molécules gazeuses peut avoir une vitesse donnée v de composantes v_x, v_y et v_z. Il ne peut s'agir que du nombre moyen dN de molécules contenues dans le volume élémentaire $d\omega = dv_x dv_y dv_z$ de l'espace des vitesses. Lorsqu'on fait tendre $d\omega$ vers zéro, le nombre dN tend vers zéro et le nombre moyen de molécules ayant une vitesse bien déterminée v tend aussi vers zéro. On s'en rend compte en remarquant que l'ensemble de tous les vecteurs v, i.e. de tous les points figuratifs de l'espace des vitesses, est infini, tandis que le nombre total N de molécules gazeuses est fini. Pour cette même raison est nul le nombre moyen de molécules ayant un vecteur vitesse d'une direction donnée.

5. Pour bien saisir le caractère statistique du problème de la distribution des vitesses des molécules d'un gaz, on peut avoir recours à la *planche de Galton* qui sert aux démonstrations. C'est une planche dans laquelle on a enfoncé des clous disposés en quinconce et dont la face avant est recouverte d'une plaque de verre (fig. 51). Dans la partie inférieure, au-dessous des clous, se trouvent des

parois métalliques verticales et équidistantes qui divisent l'espace compris entre la planche et le verre en des volumes égaux que l'on appellera, pour abréger, des *cellules*. Dans la partie médiane de la planche, au-dessus des rangées de clous, se trouve un entonnoir à l'aide duquel on peut verser du sable, des grains ou n'importe quelle autre substance granulée. Si on jette dans l'entonnoir une seule particule, elle subira en tombant de nombreuses collisions avec les clous et

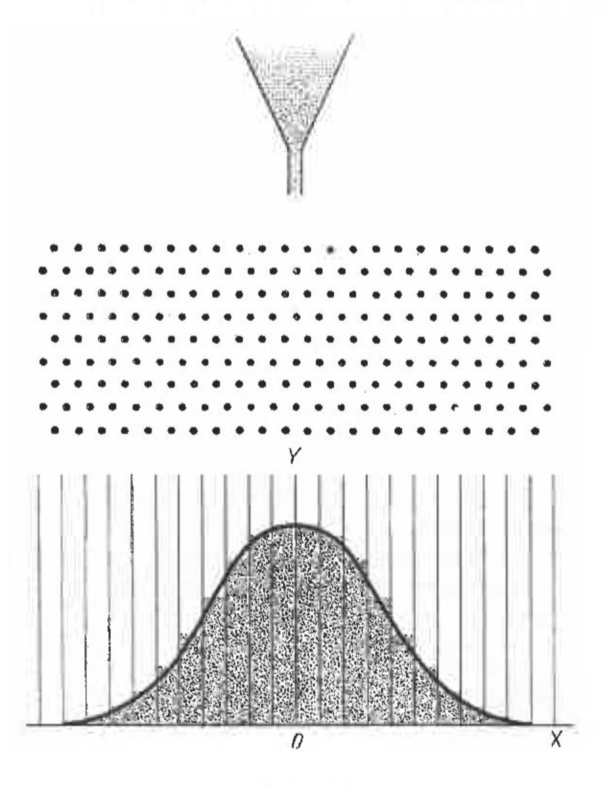


Fig. 51

finalement viendra se placer dans l'une des cellules. Il est impossible de prédire dans quelle cellule viendra se placer la particule du fait du grand nombre de facteurs aléatoires influençant son mouvement. On ne peut parler que de la probabilité de voir arriver la particule dans telle ou telle cellule. On peut s'attendre à ce que la probabilité de trouver la particule dans l'une des cellules centrales est plus grande que celle de la trouver dans les cellules latérales. En effet, si on verse du sable en jet continu, on constate qu'on en trouve le plus dans les cellules centrales se trouvant au-dessous de l'entonnoir et bien peu dans les cellules latérales. Si le nombre des particules passant par l'entonnoir est très grand, on décèle une loi de distribution statistique des particules parmi les cellules. A la limite cette loi se laisse représenter par une formule analytique. Pour y arriver faisons passer une courbe régulière par les sommets des colonnes de sable accumulé dans les différentes cellules. Lorsque le nombre des particules est très grand, la courbe expérimentale tend asymptotiquement vers une courbe

de la forme

$$y = \varphi(x) = Ae^{-\alpha x^2}, \tag{71.3}$$

où A et α sont des constantes positives. La valeur de la constante α ne dépend que des paramètres de l'appareil, sans être affectée par le nombre de particules. La constante A est proportionnelle au nombre de particules; les deux constantes sont liées entre elles par la condition de normalisation.

6. La formule (71.3) exprime la *loi normale des erreurs de Gauss* (1777-1855); la courbe correspondante est la *courbe des erreurs de Gauss*. La quantité $\varphi(x)\,dx$ représente la probabilité de ce que l'erreur commise lors d'une mesure sera comprise entre les limites x et $x + dx$. Il est bien évident qu'avec cette interprétation la densité de probabilité $\varphi(x)$ doit satisfaire à la condition de normalisation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\,dx \equiv A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = 1, \tag{71.4}$$

qui permet d'exprimer la constante A en fonction de la constante α (voir problème 2 au § 72). Plus α est grand, plus le maximum de la courbe sera pointu, et plus les mesures seront précises. Il s'ensuit que la constante α doit être liée à l'erreur quadratique moyenne ou à l'erreur arithmétique moyenne qui caractérisent la précision des mesures (voir problème 3 au § 72). La démonstration de la loi de Gauss (71.3) se fait tout comme celle de la loi de distribution des vitesses de Maxwell, que nous donnerons au § 72.

7. Le problème de la distribution des vitesses, dans l'énoncé que nous en avons donné, ainsi que les méthodes de solutions que nous donnerons ci-après, sont purement *classiques*. Il s'impose donc d'en préciser les limites de validité. Si on néglige les coefficients peu différents de l'unité, qui importent peu, on peut déterminer ces limites de validité à l'aide de considérations telles que le *principe d'incertitude de Heisenberg* (1901-1976). Délimitons dans le gaz un petit cube de côtés x, y, z renfermant en moyenne une particule. Si les conditions

$$xp_x \gg h, \quad yp_y \gg h, \quad zp_z \gg h$$

sont vérifiées, le mouvement de la particule à l'intérieur du cube peut être traité par les méthodes classiques. En effet, selon le principe de Heisenberg, le produit des indéterminations quantiques sur la coordonnée et l'impulsion de la particule est de l'ordre de h, de sorte que si les inégalités ci-dessus sont vérifiées, ces indéterminations ne sont pas essentielles. En formant le produit de ces trois inégalités on peut les remplacer par une seule inégalité $Vp^3 \gg h^3$, où $V = xyz$ est le volume du cube et p une impulsion moyenne caractérisant le mouvement de la particule de gaz. Si n est le nombre de particules dans l'unité de volume, on a $Vn = 1$ et la relation précédente s'écrit $n\,(h/p)^3 \ll 1$. La grandeur

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \tag{71.5}$$

a la dimension d'une longueur. On l'appelle *longueur de l'onde de de Broglie* (né en 1892) ; cette grandeur joue un rôle exceptionnel en mécanique quantique. En introduisant λ la condition de validité de la méthode d'étude classique s'écrit

$$n\lambda^3 \ll 1. \qquad (71.6)$$

Cette inégalité signifie que le nombre moyen de particules se trouvant dans le volume λ^3 doit être petit par rapport à l'unité.

Pour pouvoir estimer l'ordre de grandeur de λ considérons une certaine vitesse moyenne susceptible de caractériser le mouvement thermique des molécules gazeuses. Pour le moment nous ne connaissons qu'une seule vitesse moyenne — la vitesse quadratique moyenne $\overline{v}_{qu} = \sqrt{3kT/m}$ (cf. § 60). Son utilisation permet de mettre l'inégalité (71.6) sous la forme

$$T \gg T_g, \qquad (71.7)$$

où

$$T_g = \frac{h^2}{3km} n^{2/3}.$$

La grandeur T_g s'appelle *température de dégénérescence* du gaz. Ainsi *la méthode d'étude classique est valable aux températures notablement supérieures à la température de dégénérescence.* Une étude plus rigoureuse montre que cette température est donnée par

$$T_g = \frac{h^2}{2km} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \qquad (71.8)$$

La valeur donnée par (71.8) est environ trois fois plus petite que celle que donne la formule précédente. Les gaz dont la température est plus petite que T_g sont dits *dégénérés* et on ne peut leur appliquer la méthode d'étude classique.

Calculons la température de dégénérescence dans deux cas limites. Pour le gaz électronique contenu dans l'argent $n \approx 6 \cdot 10^{22}$ cm^{-3}, la masse électronique étant $m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ g. Pour le gaz électronique dans l'argent la formule (71.8) donne $T_g \approx 6{,}5 \cdot 10^4$ K. On trouve des valeurs comparables pour tous les autres métaux bons conducteurs. A des températures aussi élevées aucun métal ne peut exister à l'état solide. Il s'ensuit que dans les métaux bons conducteurs le gaz électronique est toujours dégénéré. Considérons maintenant l'autre cas limite — l'hélium. La masse de l'atome d'hélium est $m = 6{,}6 \cdot 10^{-24}$ g, et la concentration dans les conditions normales est $n = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}. Le calcul par la formule (71.8) donne $T_g = 0{,}05$ K. Excepté l'hydrogène, les masses atomiques de tous les autres gaz sont plus grandes et par suite T_g est plus petit que pour l'hélium (pour tous les gaz parfaits dans les conditions normales la concentration n est la même). Comme à ces très basses températures

aucune substance ne peut subsister à l'état gazeux, tous les gaz moléculaires ne sont pas dégénérés ; on doit donc les considérer comme des systèmes classiques.

§ 72. Loi de distribution des vitesses de Maxwell

1. Nous allons exposer d'abord le raisonnement qui, en 1859, amena Maxwell à la découverte de la loi de distribution des vitesses des molécules gazeuses. Soit un gaz constitué d'un très grand nombre N de molécules identiques animées de mouvements thermiques désordonnés à une température donnée. On suppose qu'il n'y a aucun champ de forces pouvant agir sur les molécules. Quelle est la probabilité pour que la composante x de la vitesse d'une molécule se trouve comprise entre v_x et $v_x + dv_x$, les deux autres composantes étant quelconques ? Il est clair que cette probabilité doit être proportionnelle à la largeur de l'intervalle dv_x considéré avec un coefficient de proportionnalité dépendant de la valeur de v_x. Notons $\varphi(v_x)\, dv_x$ cette probabilité. La quantité $\varphi(v_x)$ s'appelle aussi *fonction de distribution*, quoiqu'elle caractérise la distribution des molécules non par rapport à leur vitesse totale v, mais par rapport à sa projection v_x sur l'axe X. La quantité $f(v)$ est la *fonction de distribution spatiale* ou *tridimensionnelle* rapportée à l'espace des vitesses, tandis que $\varphi(v_x)$ est la *fonction de distribution unidimensionnelle* ou *linéaire* dans le même espace des vitesses.

De même la quantité $\varphi(v_y)\, dv_y$ représente la probabilité que la composante y de la vitesse d'une molécule sera comprise entre v_y et $v_y + dv_y$, les composantes v_x et v_z étant quelconques. Etant donné que toutes les directions des vitesses sont équiprobables, la fonction φ sera la même que dans le cas précédent, mais sa variable sera v_y. Enfin $\varphi(v_z)\, dv_z$ représente la probabilité que la composante z de la vitesse d'une molécule sera comprise entre v_z et $v_z + dv_z$, les composantes v_x et v_y étant quelconques.

2. Afin d'alléger les énoncés, nous désignerons les éventualités de ce qu'une molécule appartient à l'un des intervalles de vitesse $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$ et $(v_z, v_z + dv_z)$ sous le nom d'événements A, B et C. Calculons la probabilité $f(v)\, d\omega$ qu'une molécule vienne occuper le volume élémentaire $d\omega = dv_x\, dv_y\, dv_z$ de l'espace des vitesses. Le fait de venir occuper ce volume est un événement complexe résultant de la multiplication des événements A, B et C. On peut calculer la probabilité de cet événement complexe à l'aide du théorème de multiplication des probabilités. On doit multiplier la probabilité de l'événement A par la probabilité conditionnelle de l'événement B sous la condition que l'événement A s'est déjà produit ; ce résultat sera alors multiplié par la probabilité conditionnelle de l'événement C sous la condition que les événements A et B se sont déjà réalisés. Maxwell supposa que les événements A, B et C

étaient *indépendants*. Il devient alors inutile de préciser les conditions sous lesquelles doit être effectué le calcul des probabilités des événements B et C et le théorème de multiplication des probabilités s'applique sous sa forme la plus simple, relative à des événements indépendants. Des physiciens et des mathématiciens émirent des réserves au sujet de cette hypothèse et donc au sujet de la loi de distribution de Maxwell. Ils indiquèrent notamment que les vitesses des molécules après choc ne peuvent être indépendantes de leurs vitesses avant choc, puisque ces vitesses sont liées entre elles par les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. Néanmoins les recherches ultérieures de Maxwell, de Boltzmann et d'autres savants montrèrent que l'hypothèse de Maxwell était correcte mais devait être justifiée. Nous omettrons de le faire ici, car toutes les démonstrations ultérieures dues à Maxwell et à Boltzmann ne présentent pas l'avantage de la toute première démonstration de Maxwell qui ne nécessitait aucune considération spéciale sur la structure et les forces d'interaction des molécules. Elle est donc applicable aux gaz, aux liquides et aux solides. Pour pouvoir traiter le problème de la distribution des vitesses par les méthodes classiques, il suffit que soit vérifiée la condition (71.7).

Nous admettrons donc que la probabilité pour que le point figuratif d'une molécule se situe simultanément à l'intérieur des trois intervalles $(v_x,\ v_x + dv_x)$, $(v_y,\ v_y + dv_y)$, $(v_z,\ v_z + dv_z)$ est donnée par le produit

$$\varphi\,(v_x)\,\varphi\,(v_y)\,\varphi\,(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z.$$

Or pour exprimer cette même probabilité nous avons utilisé plus haut l'expression $f\,(v)\,d\omega$ avec $d\omega = dv_x\,dv_y\,dv_z$. En identifiant ces deux expressions on constate que la fonction de distribution $f\,(v)$ doit être de la forme

$$f\,(v) = \varphi\,(v_x)\,\varphi\,(v_y)\,\varphi\,(v_z). \qquad (72.1)$$

3. Les sens positifs et négatifs des axes de coordonnées sont parfaitement équivalents pour les gaz. On aura donc $\varphi\,(v_x) = \varphi\,(-v_x)$. Cela implique que la fonction φ ne peut dépendre que du module de la vitesse v_x, ou ce qui revient au même, de son carré. Le gaz étant isotrope, la fonction f ne peut dépendre que du carré de la vitesse totale v quels que soient sa direction et son sens. Il est commode d'utiliser comme variables non pas les carrés des vitesses, mais les énergies cinétiques correspondantes : $\varepsilon_x = {}^1/_2\, mv_x^2$, $\varepsilon_y = {}^1/_2\, mv_y^2$, $\varepsilon_z = {}^1/_2\, mv_z^2$, $\varepsilon = {}^1/_2\, mv^2 = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$. Ayant effectué ce changement de variables, nous continuerons à noter les fonctions par les mêmes symboles φ et f, bien que ce soient des fonctions analytiquement différentes. L'équation (72.1) s'écrira maintenant

$$\varphi\,(\varepsilon_x)\,\varphi\,(\varepsilon_y)\,\varphi\,(\varepsilon_z) = f\,(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \qquad (72.2)$$

et sera vérifiée pour toutes les valeurs (positives) des variables ε_x, ε_y, ε_z.

4. C'est à partir de l'équation (72.2) que l'on arrive à déterminer la forme de la fonction φ et par suite celle de la fonction f. En effet, considérons des variations des variables ε_x, ε_y, ε_z satisfaisant aux deux conditions suivantes: 1) $\varepsilon_z = \text{const}$; 2) $\varepsilon_x + \varepsilon_y = \text{const}$. L'équation (72.2) est toujours vérifiée et conduit à

$$\varphi(\varepsilon_x)\,\varphi(\varepsilon_y) = \text{const}$$

si

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y = \text{const}.$$

En prenant les logarithmes, puis en dérivant la première relation, nous avons

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)}\,d\varepsilon_x + \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)}\,d\varepsilon_y = 0$$

si

$$d\varepsilon_x + d\varepsilon_y = 0.$$

On en tire

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)}.$$

Nous avons admis que les variations de ε_x et de ε_y étaient telles que $\varepsilon_x + \varepsilon_y = C = \text{const}$. Or comme les valeurs de C et donc celles de ε_x et ε_y pouvaient être quelconques, la condition $\varepsilon_x + \varepsilon_y = \text{const}$ n'impose aucune contrainte aux valeurs de ε_x et de ε_y. Il s'ensuit que dans la relation précédente ε_x et ε_y peuvent prendre des valeurs quelconques. Or dans la dernière relation on trouve à gauche une fonction de ε_x et à droite une fonction de ε_y. Ces fonctions ne sauraient être égales que si les rapports $\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)}$ et $\frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)}$ sont tous les deux égaux à une seule et même constante. Désignant cette constante par $-\alpha$ on obtient

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)} = -\alpha,$$

ce qui se laisse écrire

$$\frac{d\varphi(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = -\alpha\,d\varepsilon_x.$$

On obtient alors par intégration:

$$\varphi(\varepsilon_x) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_x},\quad \varphi(\varepsilon_y) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_y},\quad \varphi(\varepsilon_z) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_z},\qquad (72.3)$$

où A_1 est une nouvelle constante dont la valeur sera précisée ci-dessous. En ce qui concerne la constante α, elle doit être positive, car autrement $\varphi(\varepsilon_x)$ croîtrait indéfiniment avec la croissance indéfinie de l'énergie cinétique ε_x, ce qui est physiquement impossible.

5. D'après (72.3) la fonction de distribution $f(\varepsilon) = f(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)$ est

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon}, \tag{72.4}$$

avec $A = A_1^3$. C'est cette formule simple qui exprime la loi de distribution des vitesses de Maxwell. Pour la mettre sous sa forme définitive, il reste à déterminer les valeurs des constantes A et α. Pour y arriver simplement, on considérera d'abord la fonction φ dont

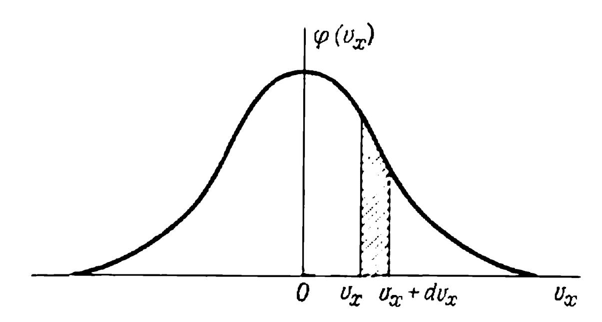


Fig. 52

la variation avec la vitesse v_x est représentée sur la figure 52. Cette courbe se confond avec la courbe des erreurs de Gauss. L'aire de la bande élémentaire (hachurée sur la figure) caractérise la probabilité pour que la composante x de la vitesse de la molécule se trouve dans l'intervalle $(v_x, v_x + dv_x)$; son produit par N donne le nombre probable de molécules ayant des vitesses comprises dans le même intervalle. La fonction $\varphi(v_x)$ doit être normalisée par la condition

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x)\, dv_x \equiv A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}}\, dv_x = 1. \tag{72.5}$$

L'intégration entre les limites $-\infty$ et $+\infty$ ne signifie nullement que le gaz contient des molécules animées de vitesses infiniment grandes. En réalité les formules (72.3) et (72.4) cessent d'être valables pour de grandes vitesses. L'énergie cinétique ε d'une molécule ne peut être supérieure à l'énergie cinétique K de tout le gaz. Par conséquent pour $\varepsilon > K$ la formule (72.4) est sûrement dénuée de sens. Mais elle devient inutilisable même pour des valeurs de ε notablement plus petites dès que cessent d'être vérifiées les conditions imposées aux volumes élémentaires $d\omega$ de l'espace des vitesses qui déterminent l'introduction de la notion de fonction de distribution (cf. § 71, 3). L'intégration dans des limites infinies ne doit être interprétée que comme un artifice de calcul utilisable pour la raison qu'il y a très peu de molécules satisfaisant à la condition $\alpha m v_x^2 \gg 1$ et qu'elles

ne contribuent aucunement à l'intégrale de normalisation (72.5). La valeur de cette intégrale ne changera pas si on remplace la distribution réelle des vitesses des molécules par la distribution exponentielle (72.3) que ce soit pour des vitesses qui la vérifient ou pour des vitesses plus grandes où (72.3) n'est pas valable. C'est ce que nous avons fait dans la formule (72.5).

Prenons comme variable d'intégration la grandeur $\xi = \sqrt{\alpha m/2} v_x$. La condition de normalisation (72.5) s'écrira maintenant

$$A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 1. \tag{72.6}$$

L'intégrale qui figure dans (72.6) est l'intégrale de Poisson. On démontre dans les cours d'analyse mathématique que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}. \tag{72.7}$$

On obtient ainsi

$$A_1 = \sqrt{\frac{m\alpha}{2\pi}}. \tag{72.8}$$

6. Le problème se trouve ainsi ramené au calcul de la seule constante α. Remarquons d'abord que l'énergie cinétique moyenne $\langle \varepsilon_x \rangle$ du mouvement thermique le long de l'axe X se laisse exprimer par la fonction de distribution φ:

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_x \varphi(\varepsilon_x)\, dv_x,$$

ou sous forme plus détaillée

$$\langle \varepsilon_x \rangle = A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mv_x^2}{2} e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}} dv_x.$$

Reprenons l'ancienne variable d'intégration ξ. On aura

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi.$$

En intégrant par parties on obtient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi = -{}^1/_2 [\xi e^{-\xi^2}]_{-\infty}^{+\infty} + {}^1/_2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi.$$

Le premier terme du second membre est nul puisque pour $\xi \to \infty$ la fonction exponentielle $e^{-\xi^2}$ s'annule plus vite que tend vers l'in-

17—01733

fini n'importe quelle puissance de ξ. On obtient ainsi

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{A_1}{2\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi,$$

et compte tenu de (72.6) $\langle \varepsilon_x \rangle = {}^1/_2\alpha$. (Notons que pour arriver à ce résultat il n'est pas nécessaire d'utiliser l'intégrale de Poisson.) Par définition de la température cinétique $\langle \varepsilon_x \rangle = {}^1/_2\Theta = {}^1/_2\, kT$. Par suite

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \tag{72.9}$$

$$A_1 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}, \quad A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}. \tag{72.10}$$

En définitive les fonctions de distribution $\varphi(v_x)$ et $f(v)$ sont données par les expressions suivantes:

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_x}{kT}}, \tag{72.11}$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \tag{72.12}$$

et sous forme plus détaillée

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}, \tag{72.13}$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \tag{72.14}$$

C'est la formule définitive exprimant la loi de distribution des vitesses de Maxwell. Elle s'applique aux gaz, aux liquides et aux solides dans tous les cas où le mouvement peut être décrit dans l'approche classique.

PROBLÈMES

1. En utilisant la méthode de Maxwell que nous avons utilisée ci-dessus pour déduire les formules (72.3), établir la formule (71.3) décrivant la distribution des particules entre les cellules de Galton. Considérer pour cela une planche bidimensionnelle de Galton comportant des cellules en forme de parallélépipèdes droits dont les faces latérales sont parallèles aux plans des coordonnées XZ et YZ. En utilisant un procédé analogue, retrouver la loi des erreurs de Gauss.

2. Exprimer en fonction de la constante α la constante A figurant dans la loi des erreurs de Gauss (71.4).

Réponse.

$$A = \sqrt{\alpha/\pi}.$$

3. Exprimer en fonction de α les erreurs moyenne et quadratique moyenne pour le cas d'une distribution gaussienne. Etablir une relation entre ces erreurs.

Réponse.

$$\langle |x| \rangle = 1/\sqrt{\pi\alpha}, \quad \Delta_{qu} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = {}^1/_2\alpha,$$

$$\Delta_{qu} = \sqrt{\pi/2}\,\langle |x| \rangle. \qquad (72.15)$$

Le calcul direct de $\langle x^2 \rangle$ est fort laborieux et demande beaucoup de temps, mais la formule (72.15) ramène son calcul à celui de $\langle |x| \rangle$, qui est beaucoup plus simple. Ce procédé de calcul est recommandé, par exemple, pour le traitement des résultats d'observation du mouvement brownien (cf. § 64).

§ 73. Distribution des vitesses absolues des molécules. Vitesses moyennes des molécules

1. La fonction $f(\varepsilon)$ a le sens de la *densité de probabilité spatiale* de distribution des points figuratifs des molécules de gaz dans l'espace des vitesses. Le produit de cette fonction par le nombre total des molécules N donne le nombre moyen ou probable de points figuratifs contenus dans l'unité de volume de l'espace des vitesses.

Nous allons calculer maintenant la *distribution des vitesses absolues des molécules*. La direction et le sens de la vitesse ne nous intéressent donc plus puisqu'il s'agit de calculer la probabilité pour que la vitesse des molécules soit comprise entre v et $v + dv$. Notons $F(v)\,dv$ cette probabilité. Si on la multiplie par N, on trouve le nombre probable dN de molécules possédant cette valeur de la vitesse. La nouvelle fonction de distribution $F(v)$ est liée très simplement à la fonction $f(\varepsilon)$ définie plus haut. Portons à partir d'une origine commune 0 les vecteurs vitesse de toutes les molécules et conservons les vecteurs dont les longueurs sont comprises dans l'intervalle entre v et $v + dv$. Les points figuratifs de ces vecteurs se situent dans une couche sphérique infiniment mince de rayon moyen v et d'épaisseur dv; son volume est $d\omega = 4\pi v^2 dv$. A l'intérieur de cette couche la densité spatiale $f(\varepsilon)$ est constante puisqu'elle ne dépend que de la valeur absolue de la vitesse v et non de la direction ou du sens. En multipliant $f(\varepsilon)$ par le volume $d\omega$ de la couche, nous obtenons la probabilité que nous cherchons à obtenir: $f(\varepsilon)\,d\omega = 4\pi v^2 f(\varepsilon)\,dv$. Mais nous avons déjà désigné cette probabilité par $F(v)\,dv$. En comparant les deux expressions on obtient

$$F(v) = 4\pi v^2 f(\varepsilon), \qquad (73.1)$$

où

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \qquad (73.2)$$

Par conséquent

$$dN = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,dv. \qquad (73.3)$$

Il est évident que la fonction $F(v)$ vérifie la condition de normalisation

$$\int_0^\infty F(v)\,dv = 1. \tag{73.4}$$

Ces formules donnent la distribution des vitesses absolues des molécules.

2. La figure 53 donne la représentation graphique de la fonction $F(v)$. La courbe $F(v)$ est asymétrique et s'annule à l'origine des coordonnées. Elle diffère donc de la courbe $\varphi(v_x)$ qui est symétrique et présente un maximum à l'origine des coordonnées. Il est facile d'expliquer ces résultats. L'expression $\varphi(v_x)\,dv_x$ représente la probabilité de trouver une molécule dans une couche plane infiniment mince de l'espace des vitesses délimitée par les plans v_x = const et $v_x + dv_x$ = const. L'expression $F(v)\,dv$ représente aussi la probabilité de trouver la molécule dans une couche infiniment mince, mais de forme sphérique délimitée par les sphères concentriques v = const et $v + dv$ = const. Si on se fixe l'épaisseur dv_x, toutes les couches planes seront identiques pour toutes les valeurs de v_x. Il en résulte que l'expression $\varphi(v_x)\,dv_x$ et la fonction $\varphi(v_x)$ présentent un maximum pour $v_x = 0$. Dans l'autre cas, pour une épaisseur donnée dv des couches sphériques, le volume de celles-ci croît avec v, puisque le volume $d\omega = 4\pi v^2 f(v)\,dv$. La position du maximum de la courbe $F(v) = 4\pi v^2 f(v)$ est donc définie par le produit des facteurs concurrentiels; $f(v)$ qui décroît de façon monotone et v^2 qui croît de façon monotone.

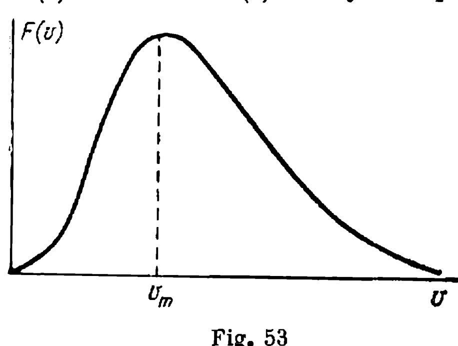


Fig. 53

Pour mieux saisir la différence entre les fonctions $\varphi(v_x)$ et $F(v)$, il est utile d'avoir à l'esprit l'analogie suivante. Un tireur tire sur une cible. Placer une balle dans un endroit déterminé de la cible est un événement aléatoire et de ce fait la dispersion des impacts est régie par les lois du hasard. Si on divise la cible en bandes verticales d'égale épaisseur (fig. 54), la distribution des probabilités d'impact sur ces bandes sera représentée par une courbe symétrique $\varphi(x)$, comme dans le cas de la planche de Galton. Mais si on divise la cible en cercles concentriques équidistants, les aires des couronnes comprises entre les cercles croissent avec le rayon et la distribution des probabilités d'impact sur les couronnes sera représentée par une courbe asymétrique ressemblant à celle de la figure 53.

3. La valeur de la vitesse pour laquelle la fonction $F(v)$ devient maximale est appelée *vitesse la plus probable*. Notons-la v_m. Pour

calculer v_m il est commode de considérer que la quantité F est fonction de v^2. En dérivant (73.2) par rapport à cette variable et en égalant à zéro le résultat obtenu, on obtient

$$\frac{d}{dv^2}\left[v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right]=$$

$$=\left[1-\frac{mv^2}{2kT}\right]e^{-\frac{mv^2}{2kT}}=0,$$

d'où

$$v\equiv v_m=\sqrt{\frac{2kT}{m}}. \qquad (73.5)$$

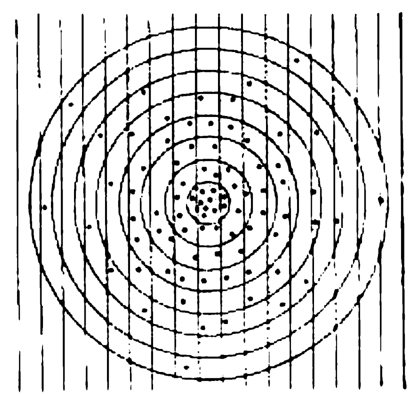


Fig. 54

La vitesse moyenne de la molécule est donnée par la formule usuelle

$$\langle v\rangle=\frac{1}{N}\int v\,dN=\int_0^\infty vF(v)\,dv.$$

En y portant l'expression de $F(v)$ on trouve après intégration

$$\langle v\rangle=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}=v_m\sqrt{\frac{4}{\pi}}=1{,}13v_m. \qquad (73.6)$$

Calculons encore la vitesse quadratique moyenne qui détermine l'énergie cinétique moyenne de la molécule $^1/_2 m\langle v^2\rangle={}^1/_2 mv_{\text{qu}}^2=$ $={}^3/_2\,kT$ (cf. § 62). Cette vitesse est égale à

$$v_{\text{qu}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}\approx 1{,}22v_m. \qquad (73.7)$$

Les trois vitesses considérées diffèrent l'une de l'autre par des facteurs numériques de l'ordre de l'unité avec $v_{\text{qu}}>\langle v\rangle>v_m$. Chacune de ces vitesses permet de se faire une idée de la vitesse du mouvement d'agitation thermique des molécules.

PROBLÈMES

1. Etablir l'expression du nombre moyen dN de molécules de gaz dont l'énergie cinétique est comprise entre ε et $\varepsilon+d\varepsilon$.

Réponse. $dN=2\pi N(\pi kT)^{-3/2}\sqrt{\varepsilon}\,e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,d\varepsilon$.

2. Trouver la valeur moyenne de l'inverse de la vitesse d'une molécule dans le gaz.

Réponse. $\left\langle\frac{1}{v}\right\rangle=\sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}=\frac{4}{\pi\langle v\rangle}$.

3. Calculer le nombre moyen de molécules dont les composantes de la vitesse parallèles à un certain axe sont comprises dans l'intervalle $(v_{\parallel}, v_{\parallel} + dv_{\parallel})$ et dont les valeurs absolues de la composante normale de la vitesse sont comprises entre $v_{\perp}$ et $v_{\perp} + dv_{\perp}$.

Solution. Le nombre de molécules dN cherché est égal au nombre moyen de points représentatifs contenus dans le volume élémentaire de l'espace des vitesses défini par deux cylindres coaxiaux de rayons $v_{\perp}$ et $v_{\perp} + dv_{\perp}$ et de hauteur $dv_{\parallel}$. Ce volume vaut $d\omega = 2\pi v_{\perp}\, dv_{\perp}\, dv_{\parallel}$; le nombre moyen de points représentatifs contenus dans ce volume est

$$dN = f\, d\omega = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} v_{\perp}\, dv_{\perp}\, dv_{\parallel}.$$

4. Dans une diode les électrons émis par la cathode incandescente pénètrent dans le champ de freinage de l'anode. Seuls les électrons animés d'une vitesse suffisamment grande parviennent jusqu'à l'anode. En admettant que les vitesses thermiques des électrons émis par la cathode satisfont à la loi de distribution de Maxwell pour une température $T = 1150$ K, calculer la part d'électrons α qui arrivent à surmonter la barrière de potentiel correspondant à : 1) $V = 0{,}2$ V, 2) $V = 0{,}4$ V. La cathode se présente sous forme d'un fil rectiligne disposé suivant l'axe de l'anode cylindrique.

Réponse. $\alpha = \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$ où e est la charge de l'électron (valeur absolue). 1) $\alpha = 13{,}5$ %, 2) $\alpha = 1{,}8$ %.

§ 74. Autre démonstration de la loi de distribution des vitesses de Maxwell. Principe de la balance détaillée

1. Considérons un gaz contenu dans un vase clos dont les parois sont maintenues à température constante; on supposera qu'il n'y a aucun champ de forces extérieur. Si à un instant donné on crée dans le gaz une distribution quelconque des vitesses des molécules, du fait des chocs des molécules contre les parois et des chocs entre molécules, il s'instaurera une distribution statistique des vitesses qui ne changera plus dans la suite du temps. Cette proposition sert de base à une autre démonstration de la loi de distribution, imaginée par Maxwell, qui se distingue notablement de la démonstration donnée au § 72 qui ne faisait pas intervenir la notion des chocs. Si nous donnons ici cette deuxième démonstration de la loi de distribution, c'est qu'elle se fonde sur le *principe de la balance détaillée* et que ce principe joue un rôle important dans différentes branches de la Physique. Nous admettrons que lors des chocs les molécules se comportent comme des billes absolument rigides et parfaitement élastiques. Cette hypothèse simplifie la démonstration mais n'est nullement obligatoire.

2. Considérons deux groupes de molécules dont les points figuratifs occupent les volumes élémentaires $d\omega$ et $d\omega_1$ centrés respectivement aux points v et v_1 de l'espace des vitesses. En désignant par N le nombre total de molécules contenues dans le vase, les nombres

moyens de molécules dans les deux groupes considérés seront: $dN = Nf(v)\,d\omega$ et $dN_1 = Nf(v_1)\,d\omega_1$. Considérons les chocs des molécules du premier groupe avec les molécules du second groupe; nous ne retiendrons que les chocs dont la ligne des centres (i.e. la droite reliant les centres des billes au moment du choc) a une direction spatiale donnée, plus précisément se trouve dans les limites d'un angle solide $d\Omega$ infiniment petit axé sur une direction fixe. Le nombre moyen des chocs « directs » est proportionnel au produit $dN\,dN_1$ et donc au produit $f(v)\,f(v_1)\,d\omega\,d\omega_1$.

A la suite de chaque choc « direct » les vitesses initiales v et v_1 des molécules prennent respectivement les valeurs v' et v_1'. Les points figuratifs des molécules du premier groupe passent du volume élémentaire $d\omega$ dans le volume élémentaire $d\omega'$ centré au point v'. Les points figuratifs des molécules du second groupe appartiennent maintenant au volume élémentaire $d\omega_1'$ centré au point v_1'. Lors des chocs les molécules échangent leurs vitesses normales, i.e. les vitesses parallèles à la ligne des centres; les vitesses tangentielles qui sont dirigées suivant la normale à la ligne des centres ne changent pas. En confondant la ligne des centres avec l'axe X, on a $v_x' = v_{1x}$, $v_{1x}' = v_x$. On en tire $dv_x' = dv_{1x}$, $dv_{1x}' = dv_x$ et par suite $dv_x'dv_{1x}' = dv_x\,dv_{1x}$. Ainsi, après choc, le produit $dv_x\,dv_{1x}$ reste constant, bien que dv_x et dv_{1x} puissent changer. Or comme les dimensions transversales des volumes $d\omega$ et $d\omega_1$ ne varient pas, le produit $d\omega\,d\omega_1$ reste constant lui aussi:

$$d\omega\,d\omega_1 = d\omega'\,d\omega_1'. \tag{74.1}$$

3. Nous appellerons chocs *en retour* des chocs qui se produisent suivant la même ligne des centres et qui font passer les points figuratifs des molécules des éléments de volume $d\omega'$ et $d\omega_1'$ dans les volumes initiaux $d\omega$ et $d\omega_1$. Connaissant les caractéristiques des chocs directs il est facile de trouver celles des chocs en retour. La figure 55, *a* et *b* représente les vitesses des molécules *1* et *2* avant et après choc. Nous poserons que c'est le choc direct. Pour trouver les vitesses après choc il suffit de décomposer toutes les vitesses en leurs composantes normales et tangentielles. Permutons maintenant les molécules *1* et *2* et supposons qu'elles avaient avant choc les vitesses v' et v_1' (fig. 55, *c*). La molécule *2* est maintenant la molécule incidente et la molécule *1* celle qui subit le choc. Si on procède à la composition des vitesses après choc (fig. 55, *d*) on retrouve les vitesses initiales v et v_1. Ainsi le choc 55, *c* est inverse du choc 55, *a*.

Le nombre des passages inverses des points figuratifs des éléments de volume $d\omega'$ et $d\omega_1'$ de l'espace des vitesses dans les volumes $d\omega$ et $d\omega_1$ du même espace est proportionnel à $f(v')\,f(v_1')\,d\omega'\,d\omega_1'$ et compte tenu de (74.1) à $f(v')\,f(v_1')\,d\omega\,d\omega_1$. Par raison de symétrie, le coefficient de proportionnalité est le même pour les passages directs et inverses. Chaque choc direct fait sortir le point figuratif de

l'élément de volume $d\omega$ de l'espace des vitesses et chaque choc en retour y introduit un autre point figuratif. L'augmentation du nombre moyen de points figuratifs dans le volume élémentaire $d\omega$ au cours d'un temps t résultant de chocs directs et en retour du type considéré est proportionnelle à

$$dZ \sim [f(v') f(v_1') - f(v) f(v_1')]\, d\omega\, d\omega_1. \tag{74.2}$$

Remarquons que pour arriver à cette relation il n'est pas nécessaire de faire appel au modèle de billes rigides et élastiques. On

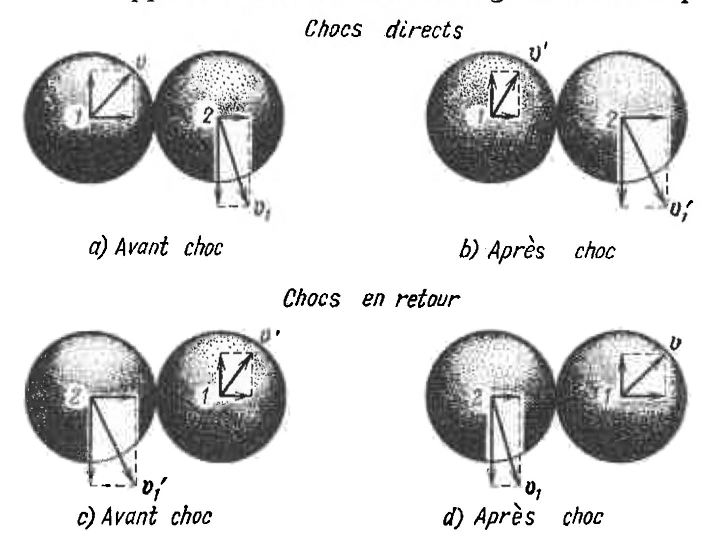


Fig. 55

aurait pu se fonder sur les propriétés générales de la symétrie propres aux lois de la mécanique. Aussi les raisonnements qui suivent n'impliquent-ils aucune hypothèse concernant la forme des molécules et la nature des forces d'interaction.

4. Imposons maintenant que le nombre moyen de points figuratifs contenus dans l'élément de volume $d\omega$ de l'espace des vitesses reste constant au cours du temps malgré les chocs intermoléculaires. Cela revient à fixer dans (74.2) la vitesse v (plus exactement à imposer que l'extrémité du vecteur v demeure dans le volume $d\omega$). Quant aux vitesses v_1 et aux directions de la ligne des centres, elles peuvent être quelconques. Les vitesses v' et v_1' sont univoquement définies dès que v_1 et la direction de la ligne des centres sont donnés. L'accroissement moyen du nombre de points figuratifs dans $d\omega$ pendant l'intervalle de temps considéré s'obtient en sommant les expressions (74.2) sur toutes les valeurs possibles de v_1 et sur toutes les directions possibles de la ligne des centres. Pour que le nombre

moyen de points figuratifs contenus dans $d\omega$ reste constant malgré les chocs, il faut et il suffit que la somme considérée soit égale à zéro. Cependant cela ne saurait suffire, compte tenu du caractère chaotique de l'agitation thermique des molécules. Non seulement la somme des expressions (74.2) doit être nulle, mais chacune des expressions individuelles de (74.2) doit être nulle. Imposer cette condition revient à imposer que *dans l'état de mouvement chaotique les processus opposés se produisant dans le gaz se compensent mutuellement deux par deux. Les vitesses de ces processus opposés doivent donc être les mêmes.* Cette proposition exprime le *principe de la balance détaillée.* Si elle ne se réalisait pas, l'agitation thermique des molécules ne serait pas absolument désordonnée et aurait présenté certains caractères propres aux mouvements ordonnés. Il est bien évident que le principe de la balance détaillée s'applique non seulement aux gaz, mais aussi à *tous les systèmes se trouvant dans un état parfaitement désordonné.*

5. L'exemple suivant imaginé par Y. Frenkel (1894-1952) aidera à comprendre pourquoi un état désordonné stationnaire est non seulement un état d'équilibre statistique, mais encore un état d'*équilibre statistique détaillé.* Considérons un pays dont la population est concentrée dans des villes reliées deux à deux par des voies ferrées. Les citadins se déplacent d'une ville à une autre, mais le nombre moyen d'habitants dans toutes les villes reste constant. Peut-on affirmer, en se fondant sur ce résultat, que le nombre moyen de citadins migrant d'une ville quelconque A dans une autre ville arbitraire B est égal au nombre moyen de citadins migrant en sens inverse de B en A ? Cela revient à se demander si cet équilibre statistique sera un équilibre détaillé. La réponse est négative. En effet, si on considère trois villes A, B et C, on peut assurer la constance du nombre d'habitants de ces villes, en faisant circuler les voyageurs sur un trajet fermé: de A en B, de B en C, de C en A et ainsi de suite. Mais une telle migration des populations est incompatible avec la notion du caractère désordonné de l'équilibre statistique qui exclut tout mouvement ordonné, y compris sur une boucle fermée. On peut compléter cet exemple en supposant que les voyages se font au hasard, sans but précis. Ainsi un habitant de la ville A, avant de partir en voyage, joue à pile ou face afin de décider de l'endroit où il ira: face dans la ville B, pile dans la ville C. Les habitants des villes B et C feront la même chose. Dans ce cas la constance du nombre moyen d'habitants sera maintenue par un équilibre détaillé: le nombre de voyageurs se déplaçant dans une certaine direction sera en moyenne égal au nombre de voyageurs allant en sens inverse.

6. Déduisons maintenant la loi de distribution des vitesses de Maxwell du principe de la balance détaillée. On doit exiger que dans (74.2) l'expression entre crochets soit égale à zéro, compte tenu de ce que la fonction $f(v)$ peut dépendre non seulement de la vitesse v, mais encore de l'énergie cinétique ε. On arrive ainsi à l'équation

$$f(\varepsilon')\, f(\varepsilon_1') = f(\varepsilon)\, f(\varepsilon_1) \qquad (74.3)$$

ou

$$\frac{f(\varepsilon')}{f(\varepsilon)} = \frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_1')} \qquad (74.3\text{a})$$

avec la condition supplémentaire

$$\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon'_1,$$

qui exprime la loi de la conservation de l'énergie lors des chocs. Pour déterminer la forme de la fonction $f(\varepsilon)$ nous allons faire varier les variables de façon que ε_1 et ε'_1 restent constants, ce qui entraîne que la différence $\varepsilon' - \varepsilon$ restera constante. On aura alors à partir de l'équation (74.3)

$$\frac{f(\varepsilon')}{f(\varepsilon)} = \text{const} \tag{74.4}$$

à condition que

$$\varepsilon' - \varepsilon = C = \text{const},$$

la constante C étant arbitraire. Nous avons déjà rencontré une équation analogue au § 72, à cette différence près qu'à la place du quotient $f(\varepsilon')/f(\varepsilon)$ on y trouvait le produit $f(\varepsilon')\,f(\varepsilon)$ et à la place de la différence $\varepsilon' - \varepsilon$ on y trouvait la somme $\varepsilon' + \varepsilon$. Ces particularités n'affectent nullement la méthode de résolution. En procédant comme nous l'avons fait précédemment, nous trouvons

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon},$$

qui est la loi de distribution des vitesses de Maxwell.

7. En modifiant légèrement les raisonnements on peut retrouver le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique moyenne entre les molécules du gaz. Considérons simplement un mélange de deux gaz. Les grandeurs relatives à l'un des gaz seront affectées de l'indice 1 et celles concernant l'autre gaz seront sans indice. La balance détaillée concerne tous les processus, y compris les chocs entre molécules de même espèce. On peut donc appliquer à chacun des gaz purs pris individuellement les raisonnements ci-dessus. On trouve alors que pour les deux gaz les fonctions de distribution doivent être de la forme

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon}, \quad f_1(\varepsilon_1) = A_1 e^{-\alpha_1\varepsilon_1}. \tag{74.5}$$

Les constantes α et α_1 caractérisent les énergies cinétiques moyennes des molécules gazeuses. Pour démontrer le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique, il suffit de démontrer que $\alpha = \alpha_1$. Considérons les chocs des molécules du premier gaz avec les molécules du second gaz et appliquons le principe de la balance détaillée. On démontre aisément que ces chocs satisfont à (74.1) (pour la démonstration voir ci-dessous le pt. 8). On remarquera encore que les vitesses relatives sont les mêmes dans les chocs directs et en retour. On peut alors affirmer que les nombres moyens de chocs directs et en retour sont respectivement proportionnels à $f(v)\,f_1(v_1)$ et à $f(v')\,f_1(v'_1)$, le coefficient de proportionnalité étant le même dans les deux cas. De ce fait le principe de la balance détaillée conduit à l'égalité

$$f(\varepsilon)\,f_1(\varepsilon_1) = f(\varepsilon')\,f_1(\varepsilon'_1).$$

En y portant les expressions (74.5) on obtient

$$\alpha(\varepsilon - \varepsilon') = \alpha_1(\varepsilon_1' - \varepsilon_1).$$

Compte tenu de la loi de conservation de l'énergie $\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon_1'$, soit $\varepsilon - \varepsilon' = \varepsilon_1' - \varepsilon_1$, on trouve $\alpha = \alpha_1$.

8. Pour conclure ce paragraphe il est utile de préciser le sens et la démonstration de la relation (74.1) pour le cas du choc de billes de masses m et m_1 différentes. Considérons d'abord le cas particulier du choc central; on peut alors à tout instant caractériser le mouvement par l'impulsion p de la première bille et l'impulsion p_1 de la deuxième bille. Cet état peut être représenté sur un plan par un point A de coordonnées rectangulaires p et p_1. Après choc le point figuratif A vient se placer en A' de coordonnées p' et p_1'. En appliquant les lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie

$$p + p_1 = p' + p_1', \tag{74.6}$$

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{p_1^2}{2m_1} = \frac{p'^2}{2m} + \frac{p_1'^2}{2m_1} = E. \tag{74.7}$$

On trouve que le point figuratif A' se trouve à l'intersection de la droite (74.6) incliné à 135° par rapport à l'axe des abscisses avec l'ellipse d'axes $\sqrt{2mE}$ et $\sqrt{2m_1E}$; la droite et l'ellipse se coupent encore au point A (fig. 56). Une construction géométrique simple permet de déterminer la position de A' connaissant la position de A.

Supposons maintenant que l'on ait modifié les impulsions des billes avans choc; cela signifie que la position du point A est différente, la ligne des centret ayant même direction. La position du point A' en sera modifiée, mais elle sera toujours univoquement déterminée si on connaît celle du point A. Supposons que les points A puissent occuper n'importe quelle position à l'intérieur d'un domaine arbitraire D. Les points A' seront alors disposés dans un autre domaine D'. Nous allons démontrer que les aires de ces deux domaines D et D' sont égales. C'est un cas particulier d'un théorème général de la mécanique rationnelle connu sous le nom de *théorème de Liouville* (1809-1882); ce théorème est largement utilisé en mécanique statistique.

Il suffit de faire la démonstration pour un domaine infiniment petit D de forme arbitraire, car à partir de ces domaines infiniment petits on peut former n'importe quel domaine de dimension finie. Considérons deux ellipses de la forme (74.7) infiniment rapprochées, ne se distinguant l'une de l'autre que par la valeur de l'énergie E. Coupons-les par deux droites infiniment rapprochées formant avec l'axe des abscisses un angle de 135°. L'intersection avec les ellipses fait apparaître deux parallélogrammes infiniment petits hachurés sur la figure 57. Assimilons l'un de ces parallélogrammes à la région D et l'autre à la région D'. Les hauteurs des parallélogrammes dressées perpendiculairement à la droite AA' sont égales. Les bases AA_1 et $A'A_1'$ sont elles aussi égales, puisque nos ellipses semblables peuvent être obtenues par compression ou extension uniforme le long d'un axe vertical ou horizontal de deux cercles concentriques du même nombre de fois. Avant déformation, les longueurs des côtés AA_1 et $A'A_1'$ étaient égales en vertu des propriétés géométriques du cercle. Cette égalité subsiste après déformation puisque après une compression ou une extension uniforme et unilatérale les longueurs des segments parallèles varient du même nombre de fois. L'égalité des bases étant établie, les aires des parallélogrammes D et D' sont bien égales. Notons que la forme des parallélogrammes D et D' est généralement différente.

Rien ne nous empêche de généraliser ce théorème au cas où les billes possèdent des composantes de la vitesse dirigées le long de la ligne des centres et suivant une direction perpendiculaire à celles-ci. La démonstration ci-dessus reste

valable puisque lors des chocs les vitesses transversales ne varient pas. La seule différence réside en ce qu'à la place des domaines bidimensionnels D et D' on devra considérer ici des domaines d'un *espace à six dimensions*. Le théorème

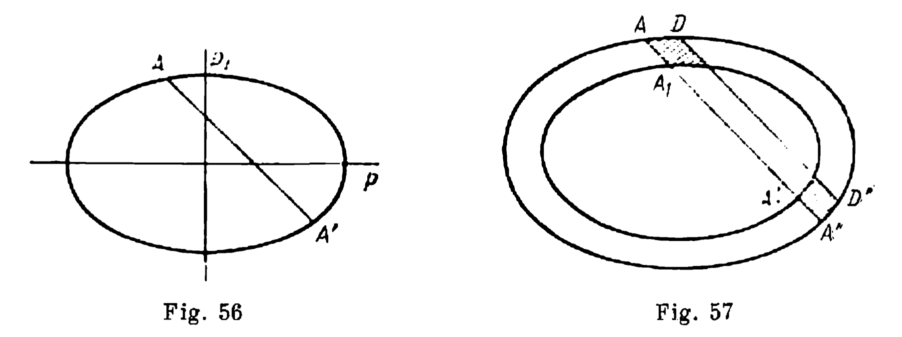


Fig. 56 Fig. 57

affirme que les volumes de ces domaines à six dimensions sont égaux. Les raisonnements restent valables si on remplace les impulsions p et p_1 par les vitesses correspondantes.

§ 75. Nombre moyen de molécules tombant sur les parois d'un vase

1. Pour évaluer simplement le nombre moyen de chocs des molécules contre les parois du vase par unité de temps, nous utiliserons le procédé suivant. Notons n le nombre moyen de molécules dans l'unité de volume. Prenons sur la paroi un élément de surface dS et adoptons un système de coordonnées rectangulaires XYZ (fig. 58). Orientons l'axe X suivant la normale à dS, les axes Y et Z étant contenus dans un plan orthogonal à cette normale. Pour simplifier les calculs nous utiliserons deux hypothèses: 1) les grandeurs des vitesses de toutes les molécules sont égales; 2) les molécules ne se meuvent que parallèlement aux axes de coordonnées; un sixième de toutes les molécules se meuvent dans le sens positif de l'axe X, un autre sixième dans le sens négatif de cet axe; la même répartition vaut pour les axes Y et Z. Dans ces conditions seules les molécules allant vers la paroi, donc suivant le sens positif de l'axe X, pourront atteindre l'élément de surface dS. Le nombre n_x de ces molécules contenues dans l'unité de volume est: $n_x = {}^1/_6 n$. Au cours du temps dt seules les molécules de ce groupe contenues dans un tube de base dS et de hauteur $v\,dt$ pourront atteindre l'élément de surface dS. Le nombre de ces molécules est $dz = n_x vS\,dt = {}^1/_6 nvS\,dt$. Le

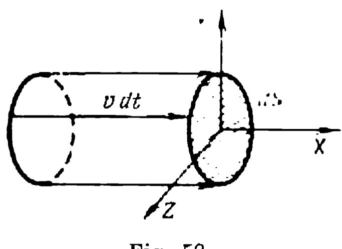


Fig. 58

nombre moyen de molécules entrant en collisions dans l'unité de temps avec l'unité de surface de la paroi est

$$z = {}^{1}/_{6}nv. \tag{75.1}$$

2. Nous allons établir maintenant une formule exacte du nombre moyen z de chocs contre la paroi. Dans un gaz au repos toutes les directions des vitesses des molécules sont équiprobables; leur distribution spatiale est donc isotrope. Calculons le nombre moyen N_Ω de molécules dont les directions des vitesses sont contenues dans l'angle solide Ω (fig. 59). Puisque la totalité des directions sont contenues dans un angle solide égal à 4π et qu'il n'y a pas de directions privilégiées (isotropie) on écrira

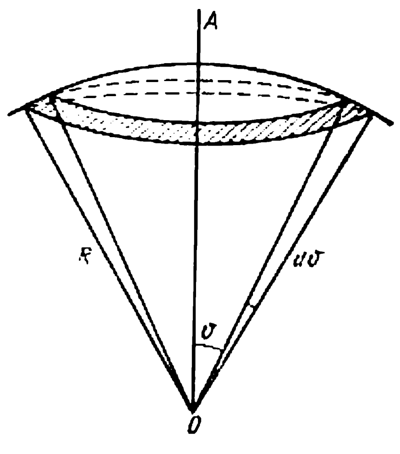
$$N_\Omega = \frac{N}{4\pi}\,\Omega, \tag{75.2}$$

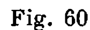
N étant le nombre total de molécules. Pour un angle solide infiniment petit, on aura

$$dN = \frac{N}{4\pi}\,d\Omega. \tag{75.3}$$


Fig. 59

Cette formule nous permet de trouver le nombre moyen dN de molécules dont les vitesses forment avec une direction fixe OA (fig. 60) des angles compris entre ϑ et $\vartheta + d\vartheta$. Décrivons une sphère de rayon R et de centre O et




Fig. 60

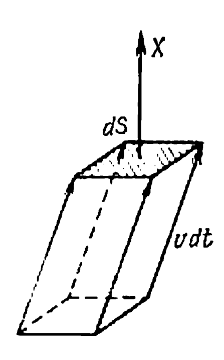


Fig. 61

construisons deux cônes circulaires droits d'axe commun OA. Les génératrices de ces cônes forment avec l'axe OA les angles ϑ et $\vartheta + d\vartheta$. Les cônes découpent sur la sphère une couronne (hachurée sur la figure 60) d'aire $dS = 2\pi R^2 \sin\vartheta\, d\vartheta$. Cette couronne délimite

un angle solide $d\Omega = dS/R^2 = 2\pi \sin \vartheta \, d\vartheta$. En portant cette expression dans (75.3) on obtient

$$dN = \frac{N}{2} \sin \vartheta \, d\vartheta. \tag{75.4}$$

Il est maintenant facile de calculer z. Faisons coïncider l'axe X avec la normale extérieure à la paroi (fig. 61). Notons ϑ l'angle formé par la vitesse de la molécule avec l'axe X. Supposons d'abord que les vitesses de toutes les molécules sont égales et que leurs directions sont isotropes. Considérons un groupe de molécules dont les composantes x des vitesses sont comprises entre v_x et $v_x + dv_x$. Les molécules n'atteindront la paroi que si elles se meuvent vers la paroi, i.e. $v_x > 0$. Soit dn le nombre de ces molécules par unité de volume. Le nombre d'impacts par seconde de ces molécules contre une surface de 1 cm² de la paroi est égal à $dz = dn \, v_x = v \cos \vartheta \, dn$. Pour démontrer que cette expression est correcte, il faut faire un tri plus poussé des vitesses des molécules. On retiendra les molécules ayant une direction donnée de la vitesse et on construira sur l'aire dS un parallélépipède oblique d'arête latérale $v\, dt$ (fig. 61). Le nombre d'impacts de ces molécules dans le temps dt sur la surface dS est égal au produit de leur concentration par le volume du parallélépipède $dSv_x dt$. On doit maintenant sommer sur tous les parallélépipèdes obliques ayant même hauteur $v_x dt$ et des arêtes de directions différentes. En divisant par dt la somme obtenue, on arrive à la formule $dz = v \cos \vartheta \, dn$. Comme les dn molécules ont mêmes valeurs de v et de v_x, elles se meuvent suivant des directions formant un angle déterminé avec l'axe X. Ce sont des molécules dont les vecteurs vitesses forment avec l'axe X des angles compris entre ϑ et $\vartheta + d\vartheta$. Selon la formule (75.4) $dn = {}^1/_2 n \sin \vartheta \, d\vartheta$; par conséquent

$$dz = {}^1/_2 \, nv \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta.$$

En intégrant cette expression par rapport à toutes les molécules allant vers la paroi, i.e. dans les limites entre $\vartheta = 0$ et $\vartheta = \pi/2$, on obtient

$$z = nv/4.$$

Il est facile de généraliser ce résultat au cas où les molécules possèdent des vitesses de grandeurs différentes, mais dont les directions sont réparties de façon isotrope. On subdivise toutes les molécules en groupes caractérisés par les vitesses $v_1, v_2, \ldots, v_s$. Soient $n_1, n_2, \ldots, n_s$ les nombres de ces molécules par unité de volume. Il est évident que

$$z = {}^1/_4 \sum n_i v_i.$$

Par définition de la moyenne

$$\langle v \rangle = \frac{\sum n_i v_i}{n}.$$

ainsi

$$z = {}^1/_4 n \langle v \rangle. \qquad (75.5)$$

Pour une distribution de Maxwell on utilisera pour $\langle v \rangle$ l'expression (73.6):

$$z = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \qquad (75.6)$$

3. La formule approchée (75.1) se distingue de la formule exacte (75.5) par la valeur du facteur numérique (au lieu de 1/6 on doit prendre 1/4). En réalité la différence est encore plus faible. Pour arriver à une valeur correcte de l'énergie cinétique du gaz, on doit entendre par v figurant dans (75.1) la vitesse quadratique moyenne liée à $\langle v \rangle$ par la relation $\langle v_{\text{qu}} \rangle = 1{,}08 \langle v \rangle$.

Dans le problème que nous venons de considérer, il a été facile d'établir la formule exacte (75.5). Les problèmes que l'on a à traiter en théorie cinétique des gaz sont généralement très compliqués et il est difficile sinon impossible d'arriver à des solutions exactes et rigoureuses. Aussi la mise en œuvre de formules d'estimation approchée joue un rôle important. Pour établir ces formules approchées on introduit des hypothèses simplificatrices facilitant les calculs, mais n'affectant pas les caractères essentiels des phénomènes étudiés. En général ces formules approchées ne se distinguent des formules exactes que par des facteurs numériques peu essentiels de l'ordre de l'unité. Dans ce qui suit nous utiliserons largement ces méthodes d'estimation.

4. La formule (75.6) permet d'évaluer le nombre moyen de molécules s'échappant par unité de temps par vaporisation dans le vide de l'unité de surface d'un liquide ou d'un solide. Voyons d'abord ce qui se passe lorsque le corps se trouve dans une atmosphère de vapeur saturée. Dans ce cas, à côté de la vaporisation, il se produit une condensation des molécules de vapeur tombant sur la surface du corps. Les molécules allant du corps dans la région occupée par la vapeur ou en sens inverse peuvent se réfléchir sur la surface du corps. Mais tant qu'il ne s'agit que d'une estimation, on peut négliger cet effet. Si la vapeur est saturée on peut parler d'une balance détaillée : au flux de vaporisation correspond un flux inverse de molécules de vapeur. Le nombre moyen de molécules de vapeur tombant sur l'unité de surface du corps est donné par la formule (75.6). Le même nombre moyen de molécules s'échappent par unité de temps de l'unité de surface du corps. Ce nombre ne sera pas modifié si l'on évacue toute la vapeur se trouvant au-dessus du corps puisqu'il ne dépend que de l'état du corps, quel que soit l'état du milieu ambiant. Le nombre n figurant dans (75.6) désigne ici le nombre de molécules se trouvant dans l'unité de volume de la vapeur saturée. C'est ce fait qui est mis à profit pour mesurer la pression de vapeur saturée des métaux réfractaires (voir problème 10 ci-après).

PROBLÈMES

1. Le nombre de chocs des molécules contre une surface de 1 cm² par seconde est donné par $z = n \int v_x \varphi(v_x)\, dv_x$, l'intégration concernant toutes les molécules allant vers la paroi (on supposera que la paroi est perpendiculaire à l'axe X). Démontrer par un calcul direct que dans le cas d'une distribution de Maxwell, cette intégrale se ramène à la formule (75.6).

2. Un vase de volume V dont les parois minces sont maintenues à température constante renferme un gaz parfait. Le vase est placé dans le vide. Quelle sera la variation en fonction du temps de la concentration n des molécules gazeuses dans le vase si on perce dans celui-ci un petit orifice d'aire S *)?

S o l u t i o n. Si l'orifice S est très petit, la distribution des vitesses ne sera que très peu modifiée, i.e. restera donc isotrope et maxwellienne. En appliquant la formule (75.5) on obtient

$$d(Vn) = -\frac{1}{4} Sn \langle v \rangle dt,$$

et après intégration on trouve

$$n = n_0 e^{-t/\tau}, \text{ où } \tau = 4V/S\langle v \rangle.$$

3. Un vase évacué à parois minces maintenues à température constante est introduit dans une atmosphère de gaz parfait, de concentration constante n_0 et se trouvant à la même température que le vase. Quelle sera la variation au cours du temps de la concentration de molécules gazeuses à l'intérieur du vase si on pratique dans la paroi un très petit orifice?

R é p o n s e. $n = n_0 (1 - e^{-t/\tau})$. Les notations sont les mêmes que dans le problème 2.

4. Un vase hermétique parfaitement évacué est placé dans une atmosphère constituée d'un mélange de deux gaz dont les poids moléculaires sont dans le rapport de 1 : 4; le rapport de leurs concentrations (i.e. des nombres de molécules par unité de volume) est égal à α. En dehors du vase le mélange gazeux est maintenu à pression et à température constantes. La paroi du vase s'est trouvée perforée d'un petit orifice et les deux gaz commencèrent à s'écouler très lentement dans le vase. Déterminer les valeurs maximale et minimale du rapport de la concentration du gaz léger à celle du gaz lourd et les instants où ces valeurs sont réalisées.

S o l u t i o n. En procédant comme dans les problèmes 1 et 2, on obtient pour le rapport des concentrations du gaz léger et du gaz lourd à l'intérieur du vase l'expression suivante:

$$\beta = \alpha \frac{1 - e^{-t/\tau_1}}{1 - e^{-t/\tau_2}},$$

où l'indice 1 dénote le gaz léger et l'indice 2 le gaz lourd. Les temps τ_1 et τ_2 sont liés par la relation $\tau_2/\tau_1 = 2$. En la prenant en considération on trouve que la dérivée $d\beta/dt$ s'annule lorsque

$$e^{-t/\tau_2} = \sqrt{2} - 1,$$

donc lorsque $\beta = \alpha \sqrt{2}$. Cependant cette condition correspond à un point d'inflexion de la courbe $\beta = \beta(t)$ et non à un extrémum. β prend sa valeur minimale et sa valeur maximale aux extrémités de l'intervalle de temps $(0, \infty)$. Pour $t = 0$ on obtient $\beta_{max} = \alpha \frac{\tau_2}{\tau_1} = 2\alpha$, et pour $t = \infty$ on obtient $\beta_{min} = \alpha$.

*) Dans les problèmes 2, 3, 4, 5, 7, 8 on suppose que les dimensions de l'orifice et l'épaisseur de la paroi du vase sont petites par rapport au libre parcours moyen des molécules (cf. §§ 86, 95).

5. Un vase hermétique à parois minces parfaitement évacué est placé dans une atmosphère d'oxygène maintenue à température constante et sous une petite pression P. La paroi du vase s'est trouvée perforée et l'oxygène se mit à pénétrer à l'intérieur du vase. Au bout d'une heure la pression du gaz dans le vase est passée de 0 à $P/2$. Quelle aurait été la pression dans le vase au bout du même temps si l'atmosphère avait été constituée par de l'hydrogène aux mêmes température et pression?

Réponse. $^{15}/_{16}P$.

6. Calculer l'énergie cinétique totale E des molécules d'un gaz monoatomique parfait tombant par unité de temps sur une surface de 1 cm² de la paroi.

Réponse. $E = {}^1/_8\, mn\langle v^3\rangle$. Pour une distribution de Maxwell

$$E = n\sqrt{\frac{2k^3T^3}{m\pi}} = \frac{nm\pi}{16}\langle v\rangle^3.$$

7. Un vase à parois minces percé d'un très petit orifice est placé dans le vide; on dirige vers cet orifice un jet parallèle de molécules monoatomiques animées de la même vitesse v_0 perpendiculaire à l'aire de l'orifice. La concentration des molécules dans le jet est n_0. Calculer pour l'état d'équilibre permanent: la vitesse moyenne $\langle v\rangle$ et la concentration n des molécules, ainsi que la température T du gaz contenu dans le vase.

Solution. Du fait des chocs des molécules contre les parois du vase et des chocs intermoléculaires à l'intérieur du vase la distribution des vitesses sera maxwellienne. Les conditions de conservation du nombre de particules et de l'énergie cinétique du gaz dans le vase sont:

$$n_0v_0 = \frac{1}{4}\, n\, \langle v\rangle,$$

$$^1/_2 n_0mv_0^2 = {}^1/_{16}\ nm\pi\langle v\rangle^3.$$

A l'aide de ces deux équations et de la formule (73.6) on obtient

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, v_0, \quad n = n_0\sqrt{8\pi}, \quad T = \frac{mv_0^2}{4k}.$$

8. Un vase à parois minces contenant un gaz parfait monoatomique à la température T comporte un petit orifice par lequel les molécules s'échappent dans le vide ambiant. Calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique $\langle\varepsilon\rangle$ des molécules qui s'échappent dans le vide en admettant que durant l'expérience la variation du nombre de molécules et de la température du gaz dans le vase est négligeable.

Réponse. $\langle\varepsilon\rangle = 2kT$.

9. Calculer la part des molécules d'un gaz parfait qui après collision avec la paroi du vase pendant un temps donné (une seconde par exemple) possède une énergie cinétique supérieure à ε.

Réponse. $\alpha = \left(1 + \frac{\varepsilon}{kT}\right)e^{-\varepsilon/kT}$.

10. Un fil de tungstène porté à $T = 2000$ K se vaporise dans le vide; les mesures montrent que son poids diminue avec la vitesse $q = 1{,}14\cdot 10^{-13}\ \mathrm{g\cdot s^{-1}\cdot cm^{-2}}$. Evaluer la pression de vapeur saturée du tungstène à cette température.

Solution. Conformément aux données de la subdivision 4 de ce paragraphe, la vitesse de vaporisation est

$$q = {}^1/_4\ nm\langle v\rangle,$$

où n est la concentration d'atomes dans la vapeur saturée du tungstène. Sa pression est

$$P = \frac{1}{3}\, nm\, \langle v^2\rangle = \frac{4}{3}\, q\, \frac{\langle v^2\rangle}{\langle v\rangle}.$$

Pour une distribution de Maxwell

$$\frac{\langle v^2\rangle}{\langle v\rangle}=3\sqrt{\frac{\pi kT}{8m}}=3\sqrt{\frac{\pi RT}{8A}},$$

où A est le poids atomique qui pour le tungstène est égal à 184. On obtient finalement

$$P=q\sqrt{\frac{2\pi RT}{A}}.$$

En portant dans cette formule les valeurs numériques convenables, on trouve pour la pression de vapeur saturée du tungstène à $T = 2000$ K : $P = 8{,}6\times\times10^{-9}$ dyne/cm^2 = $6{,}4\cdot10^{-12}$ mm Hg. Cette pression est trop petite pour pouvoir être mesurée directement.

§ 76. Vérification expérimentale de la loi de distribution des vitesses de Maxwell

1. Une des premières vérifications expérimentales de la loi de Maxwell a été entreprise en 1921 par Richardson (1879-1959). Lorsqu'une surface métallique incandescente est placée dans le vide, elle émet des électrons. C'est l'effet d'*émission thermoélectronique* qui trouve de nombreuses applications. A l'état d'équilibre statistique, au-dessus du métal incandescent se constitue une atmosphère électronique saturée. Richardson démontra expérimentalement que la distribution des vitesses de ces électrons se conformait à la loi de Maxwell. Ce résultat découle de ce qu'aux petites concentrations le gaz électronique au-dessus de la surface métallique peut être assimilé à un système classique puisque la température de dégénérescence calculée à l'aide de la formule (71.8) est notablement plus petite que celle du gaz électronique (qui est égale à la température du métal). Nous avons indiqué au § 71 que la situation inverse prévaut pour les électrons libres contenus dans le métal. Dans le métal le gaz électronique est dégénéré et on doit le traiter comme un système quantique. Le gaz électronique se conforme non pas à la loi de distribution de Maxwell, mais à la *distribution de Fermi-Dirac* (cf. § 82).

2. Pour les besoins propres à notre cours, c'est la vérification de la loi de Maxwell appliquée aux *gaz atomiques* et *moléculaires* qui importe surtout. Toutes les expériences qui y furent consacrées utilisaient des faisceaux atomiques. C'est Otto Stern qui fit œuvre de pionnier dans cette voie en mesurant les vitesses moyennes des atomes dans les faisceaux atomiques. Nous avions déjà signalé au § 60 que les expériences de Stern ont démontré que dans un faisceau les atomes sont animés de vitesses différentes. Par la suite ce type d'expériences fut spécialement adapté à l'étude de la distribution des vitesses des atomes. Eldridge (1927) et Lammert (1926-1929) construisirent des sélecteurs de vitesses utilisant le principe de la roue dentée, qui fut utilisée au début du XIXe siècle par Fizeau (1819-1896) pour la mesure de la vitesse de la lumière.

Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure 62. Les atomes d'un métal à bas point de fusion sont vaporisés dans le four A et s'en échappent par une fente étroite S_1. Ils sont astreints à passer ensuite à travers une deuxième fente S_2 qui forme un faisceau atomique étroit. Ce faisceau passe ensuite entre les dents du disque D_1, rappelant par sa forme une roue dentée. Un deuxième

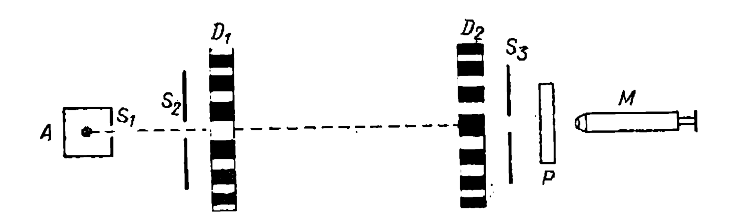


Fig. 62

disque D_2 est monté sur le même axe que le disque D_1, mais ses dents sont décalées d'un petit angle α ($\sim 2°$) par rapport aux dents du disque D_1. Après le disque D_2 on trouve une fente S_3 ; les atomes qui passent au travers de cette fente viennent se condenser sur une plaque de verre P refroidie par de l'azote liquide. On peut observer la plaque à l'aide du microscope M. Tout le montage (microscope excepté) est placé sous vide, de sorte que les atomes parcourent tout le système sans entrer en collisions les uns avec les autres. Lorsque les disques sont immobiles, les atomes des faisceaux ayant passé entre les dents du disque D_1 tombent sur les dents du disque D_2 et ne parviennent pas jusqu'à la plaque P. Si on met les disques en rotation, les atomes animés de certaines vitesses arrivent à traverser le système et à se condenser sur la plaque P. Le nombre d'atomes ayant réussi à traverser le système sera maximal lorsque le temps de transit des atomes entre les disques D_1 et D_2 correspond à leur rotation de l'angle α. Ainsi pour une vitesse de rotation donnée le système ne laissera passer que les atomes animés d'une certaine vitesse. Connaissant la vitesse de rotation des disques, on peut calculer la vitesse des atomes qui se sont condensés sur la plaque P. L'intensité du faisceau passant, qui est proportionnelle au nombre d'atomes qui le constituent, peut être estimée en mesurant le temps au bout duquel apparaît sur la plaque P un amas condensé discernable au microscope. Des études spéciales ont montré qu'un amas discernable au microscope comporte toujours un nombre déterminé d'atomes, toujours le même. On peut déterminer le nombre relatif d'atomes condensés par d'autres procédés, par exemple par mesure photométrique du degré de transparence de la plaque P. En faisant varier la vitesse angulaire de rotation

des disques on arrive à sélectionner des faisceaux composés d'atomes ayant des vitesses différentes et à étudier ainsi la distribution des vitesses des atomes. En général les vitesses angulaires de rotation utilisées dans les expériences du type décrit sont comprises entre 10 et 50 tours/s.

3. Le dispositif expérimental que nous venons de décrire présente un inconvénient majeur. Si un groupe d'atomes animés d'une vitesse donnée passe entre les dents des disques lorsque ceux-ci tournent à une vitesse angulaire ω, ces atomes pourront passer aussi lorsque les disques tourneront avec les vitesses 2ω, 3ω, etc. Cela signifie que ce dispositif sélectionne des faisceaux dont les atomes sont animés non pas d'une seule vitesse, mais de plusieurs vitesses multiples de la première. Pour obvier à cet inconvénient, Miller et Kusch (1955) remplacèrent les disques par un cylindre métallique massif sur la surface latérale duquel étaient gravées des cannelures hélicoïdales formant un petit angle α avec la génératrice. Lorsqu'on met le cylindre en rotation, seuls peuvent passer le long des cannelures les atomes dont la vitesse v vérifie l'égalité $\operatorname{tg} \alpha = \omega R/v$, R étant le rayon du cylindre.

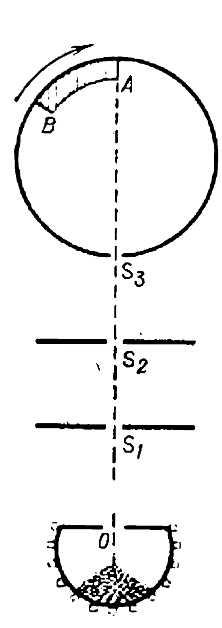


Fig. 63

4. Zartman utilisa un dispositif différent (schématiquement représenté sur la figure 63) pour étudier la distribution des vitesses des atomes. On place un métal pur à bas point de fusion dans un four électrique. Lorsqu'on chauffe le four le métal se vaporise et la vapeur s'échappe du four à travers un petit orifice O. Le dispositif est placé dans une enceinte évacuée. L'orifice O étant très petit, la densité de la vapeur métallique contenue dans le four est assez notable pour que les atomes subissent de nombreux chocs mutuels. On peut donc s'attendre à ce qu'à l'intérieur du four la distribution des vitesses des atomes corresponde à la loi de Maxwell. En dehors du four où règne un vide poussé, les atomes se meuvent pratiquement sans subir de chocs. Les atomes passent successivement à travers les fentes S_1 et S_2 et parviennent à l'intérieur d'un cylindre creux chaque fois que la fente S_3 se trouve sur la même droite que les fentes S_1 et S_2. Si les atomes étaient animés d'une vitesse infiniment grande, ils se seraient tous condensés à l'intérieur du cylindre en un même point A diamétralement opposé à la fente S_3. En réalité les atomes mettent un temps fini pour parcourir la longueur du diamètre D du cylindre. Le point d'impact des atomes se déplace sur la surface intérieure du cylindre dans le sens opposé au sens de rota-

tion, d'une distance

$$x = \frac{\omega DT}{2} = \frac{D^2\omega}{2v},$$

où v est la vitesse de l'atome, ω la vitesse angulaire de rotation du cylindre. On dispose sur la surface intérieure du cylindre une plaque de verre incurvée AB. Pour assurer une meilleure condensation des atomes, cette plaque de verre est préalablement recouverte d'une mince couche de même métal et soumise à photométrie. On met en rotation le cylindre, on branche le four électrique et on procède à l'expérience qui dure 10 heures environ. Ensuite on sort la plaque AB avec le nouveau dépôt d'atomes et on la soumet à la photométrie. Ayant déterminé le taux de noircissement de la plaque, on détermine la densité de distribution du condensat. A proximité du point A se condensent les atomes les plus rapides et à proximité du point B les atomes les plus lents. Si on admet qu'à l'intérieur du four la distribution des vitesses correspond à la loi de Maxwell, on peut prédéterminer par le calcul la densité de distribution du métal étudié sur la plaque AB.

Eldridge étudiait les faisceaux d'atomes de cadmium, Lammert les faisceaux d'atomes de mercure, Miller et Kusch ceux de potassium et de thallium, et Zartman les faisceaux d'atomes de bismuth. Les résultats de toutes ces études concordaient parfaitement avec la loi de distribution de Maxwell. On pouvait s'y attendre, compte tenu de nos remarques à la fin du § 71.

PROBLÈME

Dans l'expérience de Stern (cf. fig. 44) sur la surface du cylindre C animé d'un mouvement de rotation se condensent des molécules d'argent ayant des vitesses différentes. A quelles vitesses des molécules se condensant sur la plaque DD' correspond le plus fort noircissement?

Solution. Lorsque l'équipage est immobile les molécules se condensent en D et lorsqu'on le met en rotation les molécules de vitesse v arrivent au point D'. Le déplacement suivant l'arc de cercle DD' est égal à $x = C/v$, où C est la constante de l'appareil. Le nombre dN de molécules émises par seconde par la source A et ayant des vitesses comprises entre v et $v + dv$ est proportionnel à $vF(v)\,dv$. En exprimant dv en fonction de dx, représentons cette expression sous la forme $dN = v^3F(v)\,dx$. Ainsi la densité linéaire de la distribution des molécules condensées sur la surface du cylindre est proportionnelle à $v^3F(v)$, i.e. à $v^5 \exp(-v^2/v_m^2)$. Le maximum de densité correspond à $v = \sqrt{5/2}\, v_m$, où v_m est la vitesse la plus probable.

§ 77. Loi de distribution de Boltzmann

1. A l'état d'équilibre et en l'absence de forces extérieures la concentration moyenne n des molécules est partout la même dans un gaz. Mais en présence de champs de forces il n'en sera pas ainsi. Considérons par exemple un gaz parfait dans un champ de pesanteur

homogène. A l'état d'équilibre thermique la température T du gaz doit être partout la même, car autrement on verrait apparaître des flux de chaleur dirigés dans le sens des températures décroissantes. Le gaz ne se trouverait plus dans un état d'équilibre. Pour l'équilibre mécanique du gaz il faut encore que la concentration des molécules gazeuses diminue à mesure que l'altitude augmente. Orientons l'axe Z suivant la verticale ascendante et cherchons à déterminer la loi de variation de la concentration n en fonction de la coordonnée z pour un gaz en équilibre thermique et mécanique. Isolons en pensée une colonne de gaz $ABDC$ verticale et infiniment courte de hauteur dz (fig. 64). Posons que l'aire de la base de la colonne est égale à l'unité. Le poids $nmgdz$ de la colonne doit être équilibré par la différence de pression $P_1 - P_2 = -\frac{dP}{dz} dz$. On en tire

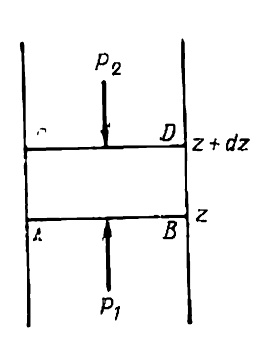


Fig. 64

$$\frac{dP}{dz} = -nmg. \tag{77.1}$$

En remplaçant P par nkT et en remarquant que la température T est la même à toutes les altitudes, on obtient

$$kT\frac{dn}{dz} = -nmg$$

ou

$$kTd \ln n = -mg\, dz.$$

Cette relation reste valable même si on rejette l'hypothèse de l'homogénéité du champ de pesanteur. Si le champ n'est pas homogène, on obtient une relation analogue. Il suffit d'écrire la condition d'équilibre mécanique d'une partie du gaz occupant une si petite région de l'espace que le champ $\boldsymbol{g}$ peut y être posé constant. La condition d'équilibre s'écrit de préférence sous forme vectorielle

$$kTd \ln n = -m\,(\boldsymbol{g}\, d\boldsymbol{r}). \tag{77.2}$$

La nature physique du champ de forces $\boldsymbol{g}$ importe peu, ce peut être un champ de gravitation, un champ électrique ou n'importe quel autre champ. La seule chose qui importe est que *ce champ soit constant et conservatif* (*champ dérivant d'un potentiel*). *Dans les champs non conservatifs l'équilibre est impossible à réaliser*. Pour s'en rendre compte il suffit d'intégrer les deux membres de (77.2) suivant un contour fermé. Si le champ $\boldsymbol{g}$ n'est pas conservatif, l'intégrale $\oint \boldsymbol{g}\, d\boldsymbol{r}$ sera différente de zéro, ne serait-ce que pour certains contours particuliers. Quel que soit le contour, l'intégrale du premier membre de

(77.2) sera nulle du fait que la fonction n ($\boldsymbol{r}$) est uniforme. La contradiction qui apparaît ainsi démontre notre assertion. On doit cependant remarquer que le caractère conservatif du champ de forces est une condition nécessaire mais non suffisante pour l'équilibre du gaz (cf. § 79, 1).

Si ε_p est l'énergie potentielle d'une molécule dans le champ de forces, on a $m\,(\boldsymbol{g}\,d\boldsymbol{r}) = d\varepsilon_p$ et donc

$$kT\,d\ln n = -d\varepsilon_p. \qquad (77.2a)$$

Sous cette forme il ne subsiste dans la relation (77.2a) aucun indice permettant de déceler l'homogénéité et la nature physique du champ de forces. En intégrant on obtient

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}. \qquad (77.3)$$

Cette relation importante est la *loi de distribution de Boltzmann* ou tout court *distribution de Boltzmann.*

En appliquant cette loi au champ de pesanteur homogène et en remplaçant la concentration n par la pression P du gaz, la formule (77.3) doit être remplacée par

$$P = P_0 e^{-\mu g z/RT}, \qquad (77.4)$$

où μ est le poids moléculaire du gaz et R la constante universelle des gaz. C'est la *formule barométrique* que nous avons appris à connaître en mécanique (tome I, § 92).

2. La démonstration de la distribution de Boltzmann donnée ci-dessus est strictement *hydrostatique* puisqu'on y néglige la structure moléculaire des gaz en les assimilant à un milieu continu. On ne peut le faire que pour des gaz suffisamment denses où le nombre de chocs moléculaires est très grand. Il faut que le libre parcours moyen des molécules entre deux chocs successifs soit petit par rapport à l'épaisseur dz de la couche $ABDC$ (fig. 64) que nous avons considérée lors de la démonstration. C'est seulement dans ce cas qu'on peut parler de la pression qu'exerce le gaz ambiant sur la couche dz. L'insuffisance de la démonstration hydrostatique est confirmée par les considérations suivantes. Dans ce mode de démonstration les quantités n et m figurent dans les formules non pas indépendamment mais sous forme de densité $\rho = nm$. Si on considère dans un champ de pesanteur un mélange uniforme de gaz parfaits, selon la démonstration hydrostatique l'état de mélange homogène doit subsister pendant un temps indéfiniment long, et la pression du mélange doit être définie par la formule barométrique (77.4) en entendant par μ le poids moléculaire moyen du mélange. Or ce résultat est en contradiction avec les propriétés des gaz parfaits. *Un gaz parfait contenu dans un certain volume s'y comporte de la même façon, qu'il y soit seul ou mélangé à d'autres gaz parfaits.* A l'état d'équilibre thermodynamique les concentrations des gaz du mélange doivent diminuer

en fonction de l'altitude suivant des lois exponentielles dont les exposants dépendent des poids moléculaires des gaz considérés. A mesure que l'altitude augmente, la concentration des gaz légers doit diminuer plus lentement que celle des gaz lourds. Plus l'altitude est grande, plus la concentration relative des gaz légers devient grande. En réalité, tant qu'on se tient dans les limites de la troposphère, on n'observe pas ces variations de concentration. Cela ne peut cependant réhabiliter la démonstration hydrostatique puisque tous nos raisonnements ne concernent que le cas d'une atmosphère en équilibre thermodynamique. La troposphère réelle est le siège d'intenses mouvements assurant le brassage de ses différentes couches.

3. Il existe des démonstrations de la loi de distribution de Boltzmann dénuées des défauts de la démonstration hydrostatique, qui se fondent sur les conceptions de la théorie cinétique et moléculaire. Nous exposerons la démonstration utilisant le principe de la balance détaillée. Les deux démonstrations de la loi de distribution des vitesses de Maxwell que nous avons données aux §§ 72 et 74 peuvent être utilisées au cas où le gaz est soumis à l'action d'un champ de forces conservatives. On admettra donc qu'à l'état d'équilibre thermodynamique la distribution des vitesses des molécules est en tout point de l'espace conforme à la loi de Maxwell, la température T du gaz étant uniforme. L'influence du champ de forces ne se manifestera que par une variation de concentration des molécules de gaz en fonction des coordonnées spatiales. Cela revient à dire que la concentration moyenne dn des molécules dont les vitesses sont comprises à l'intérieur de l'élément de volume $d\omega$ de l'espace des vitesses, est donnée par une expression de la forme

$$dn = nf(v)\,d\omega, \tag{77.5}$$

où la fonction $f(v)$ correspond à la loi de Maxwell (72.14); la concentration n des molécules ne dépend que des coordonnées: $n = n(r)$. Il s'agit de démontrer que la relation (77.5) est définie par la formule (77.3).

4. Nous supposerons pour commencer qu'en tout point de l'espace le champ de forces a même direction, quoique son intensité puisse varier le long de celle-ci. Considérons deux éléments de surface infiniment petits A_0B_0 et AB normaux à la direction du champ. Les segments de droite A_0A, B_0B, etc., reliant les points correspondants des éléments de surface A_0B_0 et AB sont parallèles à la direction du champ. Négligeons pour l'instant les chocs entre molécules et faisons passer par tout point de l'élément de surface A_0B_0 les trajectoires des molécules passant par le contour délimitant l'élément de surface AB. (Sur la figure 65 on a représenté deux trajectoires passant par le point A_0 et deux autres passant par le point B_0.) Les directions de ces trajectoires forment au niveau de la surface

A_0B_0 un angle solide que nous noterons $d\Omega_0$. Sélectionnons un groupe de molécules dont les modules des vitesses sont compris entre v_0 et $v_0 + dv_0$ et dont les directions de propagation (sur la surface A_0B_0) sont comprises dans l'angle solide $d\Omega_0$. Dans l'espace des vitesses les points figuratifs de ces molécules sont concentrés dans le volume

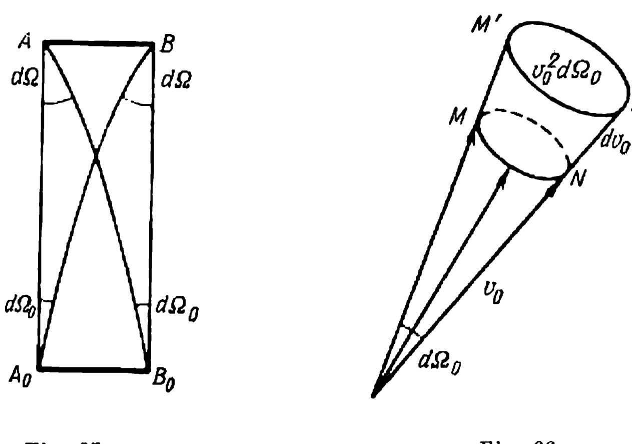


Fig. 65 Fig. 66

$MNN'M'$ égal à $d\omega_0 = v_0^2 d\Omega_0 dv_0$ (fig. 66) ; dans l'espace des coordonnées leur concentration est $dn_0 = n_0 f(v_0)\, d\Omega_0 v_0^2 dv_0$. Il est bien évident que si ces molécules traversent l'élément de surface A_0B_0, elles traverseront aussi la surface AB. Le nombre de molécules du groupe considéré qui, venant de A_0B_0, traversent par seconde la surface AB, est égal à $dN_0 = dS_0 v_0\, dn_0$, dS_0 étant l'aire de la surface A_0B_0. Le nombre de molécules parcourant les mêmes trajectoires dans le sens inverse et traversant la surface A_0B_0 est égal à $dN = dSv\, dn$, où dS est l'aire de la surface AB qui par définition est égale à dS_0 ; $dn = nf(v)\, d\Omega v^2\, dv$. En régime stationnaire on doit avoir, en vertu du principe de la balance détaillée, $dN = dN_0$, c'est-à-dire

$$v\, dn = v_0\, dn_0. \tag{77.6}$$

Lorsque le mouvement des molécules s'inverse (ascendant-descendant) la grandeur et le sens de leurs vitesses changent. En conséquence la grandeur de l'angle solide délimitant les tangentes aux trajectoires des molécules du groupe considéré doit changer elle aussi. Mais comme la force active est parallèle à la direction A_0A, la grandeur de la vitesse normale à cette même direction A_0A reste constante. Ne varie que la composante longitudinale de la vitesse, parallèle à A_0A. Il s'ensuit que la variation de l'angle solide dans le faisceau

moléculaire est donnée par

$$d\Omega = \frac{\text{const}}{v^2}, \tag{77.7}$$

ce qui entraîne que

$$v^2 \, d\Omega = v_0^2 \, d\Omega_0. \tag{77.8}$$

La loi de la conservation de l'énergie impose que

$$\frac{mv^2}{2} + \varepsilon_p = \frac{mv_0^2}{2}, \tag{77.9}$$

en posant que l'énergie potentielle de la molécule est égale à zéro au niveau de la surface A_0B_0. En maintenant fixes les positions des surfaces A_0B_0 et AB (ε_p est alors constant), faisons varier la vitesse v; on doit avoir

$$v \, dv = v_0 \, dv_0. \tag{77.10}$$

Portons dans (77.6) les expressions de dn et de dn_0. Compte tenu de (77.8) et (77.10) nous obtenons

$$nf(v) = n_0 f(v_0). \tag{77.11}$$

Si on prend pour variable l'énergie cinétique de la molécule, (77.11) s'écrira

$$nf(\varepsilon_k) = n_0 f(\varepsilon), \tag{77.12}$$

où $\varepsilon = {}^1/_2 \, mv_0^2$ est l'énergie totale de la molécule: $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$. Or selon la loi de Maxwell (77.12)

$$f(\varepsilon_k) \sim e^{-\varepsilon_k/kT}, \quad f(\varepsilon) \sim e^{-\varepsilon/kT},$$

et par suite

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}. \tag{77.3a}$$

Nous avons retrouvé ainsi la loi de distribution de Boltzmann. En portant (77.3) dans (77.5) on obtient

$$dn = n_0 e^{-\varepsilon_{\text{tot}}/kT} \, d\omega. \tag{77.13}$$

Cette formule donne la concentration moyenne dn des molécules se trouvant dans une région donnée de l'espace et dont les points figuratifs sont groupés dans l'élément de volume $d\omega$ de l'espace des vitesses. Nous voyons que la valeur de dn ne dépend que de l'énergie totale d'une molécule $\varepsilon_{\text{tot}} \equiv \varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$. C'est pour bien marquer cette circonstance que nous avons doté le symbole ε de l'indice « tot » afin de rappeler qu'il s'agit de l'énergie totale d'une molécule. La formule (77.13) exprime la *distribution de Maxwell-Boltzmann.*

5. Nous allons maintenant supprimer les deux limitations que nous avons introduites dans la démonstration cinétique de la distribution de Boltzmann. La première était que le champ de forces avait même direction en tout point de l'espace (direction parallèle à la trajectoire rectiligne A_0A, fig. 65). Pour lever cette limitation il suffit d'écrire (77.3) sous forme différentielle. En effet si on prend une région infiniment petite de gaz, le champ peut y être considéré comme homogène et on peut utiliser les raisonnements développés ci-dessus. Pour une région infiniment petite la formule (77.3) s'écrit

$$d(\ln n) = -\frac{d\varepsilon_p}{kT}.$$

Cette expression reste valable pour un champ non homogène. Par intégration on retrouve la formule (77.3) qui n'est plus sujette à la limitation de l'homogénéité du champ.

Deuxièmement, on doit tenir compte des chocs des molécules. Parmi les dN_0 molécules ayant traversé la surface A_0B_0, certaines n'atteindront pas la surface AB par suite des chocs avec d'autres molécules. A côté des chocs directs qui éliminent des molécules du faisceau considéré, on doit tenir compte des chocs en retour qui introduisent de nouvelles molécules dans ce même faisceau. Si on considère l'état d'équilibre statistique, le principe de la balance détaillée impose que le nombre moyen des molécules éliminées par les chocs directs soit égal au nombre moyen des molécules introduites dans le faisceau par les chocs en retour. Par conséquent le nombre moyen des molécules du type considéré atteignant la surface AB n'est pas modifié. Il en est de même pour les molécules qui, ayant traversé la surface AB, parviennent jusqu'à A_0B_0. Ces considérations montrent que l'existence des chocs ne conduit qu'à remplacer certaines molécules par d'autres, les nombres moyens dN et dN_0 de molécules dans les faisceaux restant les mêmes. Il en résulte que la démonstration reste valable lorsqu'on tient compte des chocs entre molécules.

6. Nous avons déduit la loi de distribution de Boltzmann de la relation (77.12), ce qui revenait à considérer que la loi de distribution de Maxwell était démontrée. On pourrait faire l'inverse: en posant que la loi de Boltzmann est établie par exemple par la méthode hydrostatique déduire de (77.12) la loi de distribution de Maxwell. Nous voyons ainsi que les lois de Maxwell et de Boltzmann sont intimement liées, l'existence de l'une impliquant l'autre. Les deux lois de distribution sont déterminées par les chocs entre les molécules. La loi de Boltzmann laisse nettement apparaître deux tendances opposées. L'action régulière du champ de forces (force de pesanteur) tend à rassembler toutes les molécules au fond du vase, mais les chocs désordonnés que subissent les molécules s'y opposent. Sous l'action de ces chocs les molécules acquièrent

l'énergie cinétique qui leur permet de surmonter la force de pesanteur et de prendre de l'altitude.

7. Pour conclure, nous ferons encore une remarque. Les molécules de l'atmosphère terrestre ralentissent leur mouvement en gagnant de l'altitude, tandis que celles qui descendent vers la terre augmentent leurs vitesses sous l'action de la force de pesanteur. On en tirait la conclusion erronée qu'à plus grande altitude les vitesses moyennes et la température des molécules devaient être plus petites qu'à plus basse altitude. Cette conclusion paradoxale est en contradiction avec la thermodynamique. Déjà Maxwell avait expliqué ce paradoxe. Lorsque les molécules se meuvent suivant la verticale ascendante, leurs vitesses diminuent bien, mais les molécules les plus lentes s'éliminent du faisceau. Lorsqu'elles descendent leurs vitesses augmentent, mais simultanément le faisceau capte des molécules lentes. La vitesse moyenne du mouvement thermique des molécules reste ainsi invariable. Comme nous l'avons noté au point 3, la force de pesanteur ne modifie en altitude que la concentration des molécules, la température du gaz restant constante. La loi de variation de la concentration se déduit en imposant la constance de la température du gaz à toutes les altitudes. H. A. Lorentz (1853-1928) imagina la comparaison suivante pour éclaircir cette question. Soient deux villes A et B. Si au nombre d'habitants d'un certain âge de la ville A correspond un nombre deux fois plus grand d'habitants de même âge de la ville B, il est évident que l'âge moyen des habitants des deux villes est le même.

PROBLÈMES

1. Un vase calorifugé contenant un gaz parfait est suspendu à un fil dans un champ de pesanteur. Sous l'action de la force de pesanteur, la densité du gaz se trouvant au fond du vase est plus grande que dans sa partie supérieure. On fait brûler le fil et le vase tombe en chute libre. En supposant que pendant la chute l'équilibre thermodynamique a le temps de s'instaurer dans le vase, calculer la température d'équilibre du gaz pendant la chute du vase.

S o l u t i o n. La température du gaz ne variera pas. En chute libre le gaz se trouve dans un état d'apesanteur. Son état initial est hors d'équilibre, car la densité est plus petite dans la partie supérieure qu'au fond du vase. L'énergie cinétique moyenne des molécules est cependant partout la même. Lorsque le gaz arrive à l'état d'équilibre, les densités s'égalisent. L'énergie cinétique totale du gaz dont dépend sa température reste constante. Cette expérience est analogue à l'expérience de Gay-Lussac sur la détente d'un gaz dans le vide (cf. § 19).

2. Calculer l'énergie potentielle moyenne $\langle \varepsilon_p \rangle$ d'une molécule de l'atmosphère terrestre que l'on admettra être isotherme (de température T); on posera que le champ de pesanteur est homogène. Calculer également la capacité calorifique c du gaz.

R é p o n s e. $\langle \varepsilon_p \rangle = kT, \quad c = c_p$.

3. Un récipient cylindrique de hauteur H, hermétique, calorifugé et rempli de gaz, est suspendu en position verticale dans le champ de pesanteur supposé homogène. La température du gaz est uniforme et égale à T. Calculer l'énergie potentielle moyenne $\langle \varepsilon_p \rangle$ d'une molécule.

Réponse. $\langle \varepsilon_p \rangle = \dfrac{1-\left(1+\frac{mgH}{kT}\right)e^{-\frac{mgH}{kT}}}{1-e^{-\frac{mgH}{kT}}}\,kT.$

4. Le même récipient cylindrique que celui du problème 3 est rempli d'une mole de gaz parfait de poids moléculaire μ. Calculer la chaleur massique molaire de ce gaz, compte tenu de l'influence du champ de pesanteur et en posant $\mu gH \ll \ll RT$.

Réponse. $C = C_V + \frac{R}{12}\left(\frac{\mu gH}{RT}\right)^2.$

5. Un vase cylindrique de rayon R et de hauteur H, rempli de gaz chimiquement homogène, tourne uniformément dans le champ de pesanteur homogène autour de son axe de révolution avec la vitesse angulaire ω. Trouver la distribution de la concentration des molécules de gaz à l'intérieur du récipient dont l'axe de révolution est vertical.

Réponse. Le nombre dN de molécules dont les coordonnées sont comprises entre r et $r + dr$, z et $z + dz$ est égal à

$$dN = \frac{Ng\left(\frac{m\omega}{kT}\right)^2}{\left(1-e^{-\frac{mgH}{kT}}\right)\left(e^{\frac{m\omega^2R^2}{2kT}}-1\right)} \cdot e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}\, r\,dr \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}}\, dz,$$

où N est le nombre total de molécules dans le vase. L'axe Z est orienté suivant la verticale ascendante.

§ 78. Travaux de Perrin consacrés à la détermination du nombre d'Avogadro

1. Nous avons déjà mentionné au § 64 les travaux de Perrin relatifs à la détermination du nombre d'Avogadro N et à la vérification expérimentale des bases de la théorie cinétique par observation du mouvement de translation brownien. Perrin imagina une autre méthode encore pour déterminer le nombre N, qui en fait utilisait une nouvelle fois le mouvement brownien. Cette deuxième méthode se fonde sur la loi de distribution de Boltzmann (77.3). Dans un champ de pesanteur cette loi s'exprime par

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}. \qquad (78.1)$$

Connaissant la masse m de la molécule, la mesure de la densité du gaz en fonction de l'altitude permettrait de calculer à l'aide de la formule (78.1) la constante de Boltzmann k, et ensuite le nombre d'Avogadro $N = R/k$. Il est cependant tout aussi difficile de mesurer la masse d'une molécule que la constante k. On peut surmonter cette difficulté en remarquant que le rôle de la molécule peut être assumé par des particules macroscopiques suffisamment petites. Dans le champ de pesanteur ces gigantesques « macromolécules » ne peuvent

se déposer toutes au fond du vase, mais doivent exécuter un mouvement brownien ; elles se comporteront comme un gaz parfait de très grand poids moléculaire, dont la concentration varie avec l'altitude conformément à la loi de Boltzmann. Les « macromolécules » doivent être très grandes pour que leur masse puisse être mesurée. Or s'il en est ainsi, leur concentration diminuera très rapidement avec la hauteur et on obtiendra un état pratiquement indiscernable de l'état où toutes les « macromolécules » reposent au fond du vase. Perrin imagina un procédé permettant de surmonter cette difficulté. Il suffit de placer les « particules » dans un liquide ayant une densité un peu plus petite que la densité de la substance des particules. L'action du champ de pesanteur sera contrecarrée par celle de la force d'Archimède et on pourra créer ainsi une « atmosphère » de particules dont la distribution en fonction de la hauteur pourra être mesurée. Dans un état stationnaire la concentration des particules devra se conformer à la loi de Boltzmann (77.3). Dans le calcul de l'énergie potentielle d'une particule on devra tenir compte de ce que son ascension s'accompagne de l'abaissement d'un volume égal de liquide. Dans le cas considéré l'énergie potentielle ε_p d'une particule est égale à la différence entre l'énergie potentielle d'une particule dans le champ de pesanteur mgz et l'énergie potentielle m_1gz du liquide déplacé par la particule, i.e. $\varepsilon_p = (m - m_1)\,gz$, où m est la masse de la particule et m_1 la masse du liquide qu'elle déplace. On obtient ainsi

$$n = n_0 e^{-\frac{(m-m_1)gz}{kT}}. \tag{78.2}$$

En notant n_1 et n_2 les concentrations des particules mesurées aux hauteurs z_1 et z_2, on obtient à l'aide de cette formule

$$k = \frac{(m-m_1)(z_2-z_1)g}{T \ln (n_1/n_2)}. \tag{78.3}$$

2. Une des principales difficultés expérimentales consistait à produire des particules en suspension de même dimension et de même forme. Perrin utilisait des particules de gomme gutte et de mastic. En malaxant la gomme gutte dans de l'eau, Perrin obtenait une émulsion de couleur jaune vif qui, observée au microscope, permettait de discerner de nombreuses particules sphériques. Perrin remplaça le malaxage mécanique par la dissolution de la gomme ou du mastic dans l'alcool. En diluant la solution alcoolique obtenue par une grande masse d'eau, il obtenait une émulsion de grains sphériques de même qualité que dans le procédé mécanique. Pour sélectionner des grains parfaitement calibrés, Perrin soumettait les suspensions aqueuses à des centrifugations successives et obtenait ainsi des émulsions homogènes constituées par des grains sphériques de 1 µm de rayon. A partir de 1 kg de gomme gutte, Perrin disposa après plu-

sieurs mois de travail de quelques décigrammes de particules bien calibrées. C'est avec cette préparation qu'il exécuta les expériences que nous allons décrire, ainsi que les expériences sur le mouvement brownien, dont il a été question au § 64.

3. L'étude expérimentale des émulsions impose la mesure d'infimes différences de hauteur, de l'ordre de quelques centièmes du millimètre. Pour déterminer la distribution de la concentration des par-

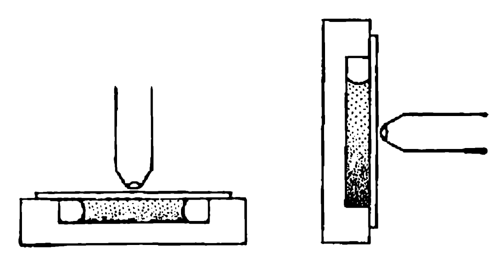


Fig. 67

ticules, il faut donc utiliser un microscope. On colle sur le porte-objet du microscope (fig. 67) une lame de verre fine percée d'un large orifice. On obtient ainsi une cuvette (cuvette de Zeiss) de très faible hauteur (0,1 mm). On place au centre de la cuvette une goutte d'émulsion et on l'aplatit à l'aide d'une lame de verre. Pour empêcher la vaporisation de l'eau, les bords de la lame sont recouverts de paraffine ou de laque. On peut soumettre une telle préparation à des observations pendant plusieurs jours ou plusieurs semaines. On utilise deux procédés d'observation: 1) microscope en position horizontale et préparation en position verticale; 2) microscope en position verticale et préparation en position horizontale. Perrin utilisait les deux procédés, mais pour les mesures quantitatives il donnait la préférence au second procédé. Le microscope avait un objectif de très fort grossissement mais de faible distance focale, afin de pouvoir observer simultanément les particules se trouvant dans une couche horizontale très fine, d'une hauteur de l'ordre d'un micromètre. Les particules sont toujours animées d'un intense mouvement brownien. En réglant le microscope sur une certaine couche horizontale de l'émulsion, on peut dénombrer le nombre de particules qui la constituent. Ensuite on règle le microscope sur une autre couche horizontale et on dénombre les particules browniennes. En procédant ainsi on arrive à déterminer le rapport des concentrations n_1/n_2 à différents niveaux de l'émulsion. La différence des niveaux est mesurée à l'aide de la vis micrométrique du microscope.

4. On calcule la masse m d'une particule et la masse m_1 de l'eau qu'elle déplace à partir des dimensions de la particule et de la densité de la gomme gutte (ou du mastic). On ne peut déterminer les dimen-

sions des particules par observation directe au microscope, puisque leurs diamètres sont comparables ou inférieurs à la longueur de l'onde lumineuse. Dans ces conditions les dimensions de l'image sont notablement accrues par les effets de diffraction. On peut cependant réduire notablement cette source d'erreur en mesurant la lon-

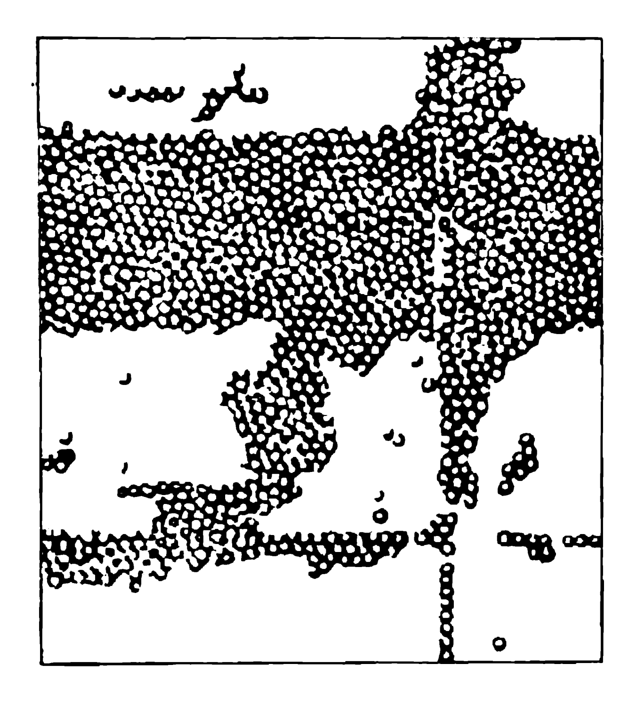


Fig. 68

gueur d'une rangée composée d'un nombre donné et assez grand de particules en contact les unes avec les autres. Pour y arriver Perrin disposait sur le porte-objet du microscope une goutte d'une émulsion fortement diluée sans la recouvrir d'une lame de verre. Lorsque l'évaporation de l'eau était presque totalement terminée, les particules se rassemblaient sous l'action des forces de tension superficielle s'exerçant entre elles. On obtient ainsi des rangées régulières de particules, représentées sur la figure 68 tirée des publications de Perrin. Ayant dénombré les particules d'une rangée rectiligne ou d'une aire donnée, il est facile de calculer le diamètre des particules. Perrin trouva ainsi que dans l'une de ses meilleures émulsions le diamètre d'une particule était égal à 0,37 μm environ. Perrin utilisa encore deux autres procédés de mesure du diamètre des particules que nous ne

décrirons pas. Les résultats des différents procédés de mesures étaient concordants.

5. Nous voyons ainsi que toutes les grandeurs figurant dans le second membre de la formule (78.3) peuvent être mesurées. On peut donc calculer la constante de Boltzmann k et le nombre d'Avogadro N. Les résultats obtenus par Perrin étaient en bon accord avec les résultats des autres procédés de détermination de ces constantes. Les expériences de Perrin, que nous venons de décrire, ainsi que ses autres recherches expérimentales sur le mouvement brownien, se caractérisent par la simplicité de leurs conceptions. Leur réalisation expérimentale a exigé beaucoup de labeur et une technique expérimentale exceptionnelle. Ces expériences devenues classiques furent réalisées en 1908-1911 et contribuèrent grandement à l'affermissement des conceptions atomistiques.

§ 79. Application de la distribution de Boltzmann à l'étude de l'atmosphère des planètes

1. Appliquons la loi de distribution de Boltzmann à une planète isolée possédant une atmosphère de gaz. Nous poserons que celle-ci est isotherme et qu'elle est constituée de molécules identiques. Cette dernière hypothèse ne porte aucun préjudice à la généralité des raisonnements puisque tout gaz (si on l'assimile à un gaz parfait) entrant dans la composition de l'atmosphère se comporte indépendamment de la présence d'autres gaz. Nous admettrons que la masse de l'atmosphère est négligeable par rapport à la masse de la planète. L'énergie potentielle d'une molécule soumise à l'action du champ de pesanteur de la planète est alors égale à $-GMm/r$. Selon la loi de Boltzmann (77.3) la concentration n des molécules à la distance r du centre de la planète est

$$n = n_0 e^{\frac{GMm}{kTr}}, \qquad (79.1)$$

où M est la masse de la planète et G la constante gravitationnelle. Si la formule (79.1) était applicable à n'importe quelle distance de la planète, on aurait trouvé qu'à distance infinie de la planète la concentration n de molécules serait finie: $n = n_0$. Or cela est impossible puisque l'atmosphère de la planète renferme un nombre fini de molécules et le volume de l'espace environnant est infini. L'équilibre n'est possible que si $n_0 = 0$, ce qui implique l'absence de toute atmosphère.

2. Le fait que l'atmosphère d'une planète ne peut être en état d'équilibre tient à ce qu'à l'infini l'énergie potentielle d'une molécule dans le champ de pesanteur de la planète reste finie. En posant cette énergie égale à zéro, on pourrait conclure qu'en l'absence de chocs, les molécules ayant une énergie totale positive, devraient effectuer un mouvement *infini* (cf. t. I, § 57). Les molécules de cette sorte (et il y en a toujours du fait des chocs) ne peuvent être retenues auprès de la planète par son champ gravitationnel. Il s'ensuit que la formule de Boltzmann (77.3) ne peut être appliquée à la totalité de l'atmosphère d'une planète puisqu'elle avait été établie pour le cas d'un gaz à l'état d'équilibre thermodynamique. Posons qu'à un instant donné la distribution des vitesses des molécules de l'atmosphère est conforme à la loi de Maxwell. Si à partir de cet instant tous les chocs entre molécules cessaient et seuls subsistaient les chocs élastiques contre la surface de la planète, toutes les molécules animées de vitesses supérieures à la deuxième vitesse cosmique (cf. t. I, § 61) quitteraient pour toujours la planète. Dans l'atmosphère de la planète on ne trouverait que des molécules animées de vitesses inférieures à la deuxième vitesse cosmique.

19-01733

Ces molécules exécuteraient autour de la planète des mouvements finis et la distribution de leurs vitesses correspondrait à la loi de Maxwell. Un système fini peut être dans un état d'équilibre thermodynamique qui correspondra à une distribution de Boltzmann si la distribution des vitesses est maxwellienne. En effet on peut appliquer intégralement les raisonnements développés au § 77 (points 4, 5). Pour réaliser une telle distribution dans un champ de gravitation $\sim 1/r^2$, on doit disposer d'un nombre infini de molécules et son établissement demandera un temps infini. Si on sélectionne parmi toutes les molécules exécutant des mouvements finis celles dont l'énergie totale ε satisfait à l'inégalité $\varepsilon < \varepsilon_0 < 0$, quelle que soit la valeur de ε_0, un nombre fini de ces molécules réalisera dans un temps fini une distribution de Boltzmann.

3. Si la masse de la planète est grande, la part de molécules animées de vitesses supérieures à la deuxième vitesse cosmique est négligeable. Dans le problème de la diffusion de l'atmosphère la deuxième vitesse cosmique est appelée *vitesse de fuite des molécules*. La vitesse de fuite dépend de la distance séparant la molécule du centre de la planète. Le nombre de molécules fuyant la planète étant très petit, la distribution des particules dans l'atmosphère correspond à un *quasi-équilibre*; si la température est constante, cette distribution peut être décrite de la manière suivante. La distribution spatiale de la majorité des molécules satisfait à la loi de Boltzmann. A cette distribution de Boltzmann vient se superposer le flux de molécules fuyant la planète. A proximité de la planète la concentration relative de ces molécules est négligeable, mais elle augmente à mesure qu'on s'éloigne de la planète et à une distance infinie toutes les molécules sont des molécules fuyantes. Le flux de molécules fuyantes est constamment enrichi par les molécules ayant subi des chocs avec d'autres molécules. Ainsi en fin de compte la planète doit perdre toute son atmosphère. On peut se demander alors pourquoi la Terre, Vénus et les autres planètes du système solaire possèdent des atmosphères. Cela tient à ce que le temps τ dit *temps de dispersion de l'atmosphère* est très grand. Nous allons estimer ce temps de fuite.

4. Pour exécuter un calcul exact du temps de dispersion d'une atmosphère réelle on devrait disposer de données précises concernant les *couches supérieures de l'atmosphère* et les processus dont ces couches sont le siège. En effet la fuite des atmosphères des planètes dépend directement des conditions et des processus évoluant dans les couches supérieures de l'atmosphère. Même disposant des données relatives aux couches supérieures de l'atmosphère terrestre obtenues à l'aide de fusées de sondage et de satellites artificiels, un calcul exact du temps de fuite paraît irréalisable. Mais on peut procéder à l'estimation du temps de fuite d'une atmosphère idéalisée et isotherme, ce qui fournit des résultats numériques se distinguant d'au moins un ordre de grandeur du temps de fuite réel. Mais ces estimations sont utiles pour se faire une idée du temps de fuite. D'autre part ces calculs sont intéressants en tant qu'exemples d'application de la théorie cinétique des gaz.

Traçons autour de la planète une sphère σ concentrique à la planète. Nous prendrons le rayon r_σ de cette sphère suffisamment grand pour pouvoir considérer comme absolument négligeables les chocs entre molécules en dehors de cette sphère; à l'intérieur de la sphère on devra tenir compte de tous les chocs entre molécules. Supposons que sur la surface de la sphère σ toutes les molécules se conforment à la distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette hypothèse paraît raisonnable pour les molécules de mouvement fini; mais elle n'est qu'approximativement valable pour les molécules fuyant la planète. Introduisons deux vitesses de fuite: l'une à la surface de la planète et une autre à la surface de la sphère σ. Notons-les respectivement v_0 et v_σ. En désignant par r_0 le rayon de la planète, par g_0 et $g_\sigma = g_0^2 r_0^2 / r_\sigma^2$, les accélérations de la force de pesanteur à la surface de la planète et à la surface de la sphère σ, on doit avoir

$$v_0 = \sqrt{2 g_0 r_0} \qquad (79.2)$$

et

$$v_\sigma = \sqrt{2g_\sigma r_\sigma} = r_0 \sqrt{\frac{2g_0}{r_\sigma}}. \tag{79.3}$$

Dans le cas de la Terre $v_0 = 11{,}2$ km/s (cf. t. I, § 61). Les vitesses v_0 et v_σ sont liées par l'équation de l'énergie:

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}mv_\sigma^2 + \varepsilon_p, \tag{79.4}$$

où ε_p est la différence d'énergie potentielle à la surface de la sphère σ et à la surface de la planète.

Pour faciliter les calculs on prendra pour unité de vitesse la vitesse la plus probable v_m définie par (73.5). Toute vitesse $x = v/v_m$ mesurée avec cette unité sera une *vitesse sans dimension*. Avec cette unité les vitesses de fuite à la surface de la planète et à la surface de la sphère σ sont égales à $x_0 = v_0/v_m$ et $x_\sigma = v_\sigma/v_m$. Compte tenu de (79.2) et (79.3) ces deux vitesses sans dimension sont liées entre elles par la relation

$$x_\sigma^2 = \frac{r_0}{r_\sigma} x_0^2. \tag{79.5}$$

En grandeurs sans dimension l'équation (79.4) s'écrit

$$\frac{\varepsilon_p}{kT} = x_0^2 - x_\sigma^2. \tag{79.6}$$

Avec (79.6) on tire de la loi de distribution de Boltzmann (77.3):

$$n_0 e^{-x_\sigma^2} = n_0 e^{-x_0^2}, \tag{79.7}$$

où n_σ est la concentration des molécules sur la sphère σ. La mise en œuvre des vitesses sans dimension permet de mettre la distribution de Maxwell sous la forme suivante:

$$dn = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2} dx. \tag{79.8}$$

Sur la sphère σ la concentration des molécules fuyantes est

$$\Delta n = \frac{4n_\sigma}{\sqrt{\pi}} J, \tag{79.9}$$

où J désigne l'intégrale

$$J = \int_{x_\sigma}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx. \tag{79.10}$$

La valeur moyenne de la vitesse sans dimension de ces molécules est égale à

$$c \equiv \langle x \rangle_{x > x_\sigma} = \frac{1}{J} \int_{x_\sigma}^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx.$$

L'intégration par parties conduit au résultat

$$c = \frac{1}{2J} (x_\sigma^2 + 1) e^{-x_\sigma^2}. \tag{79.11}$$

Calculons le flux moyen Z de molécules fuyant la planète à travers la sphère σ. Etant donné que la distribution des vitesses des molécules est isotrope, on peut utiliser la formule (75.5). En unités de mesures usuelles la vitesse moyenne de ces molécules est égale à cv_m et par suite on tire de (75.5) $Z = \frac{1}{4} Scv_m \Delta n$,

où $S = 4\pi r_\sigma^2$ est la surface de la sphère σ. En y portant (79.9) et (79.11) et en tenant compte de (79.5) et (79.7) on obtient

$$Z = 2\sqrt{\pi}\left(\frac{r_0}{r_\sigma}x_0^2 + 1\right) n_0 r_\sigma^2 v_m e^{-x_0^2}. \tag{79.12}$$

C'est le nombre de molécules que perd l'atmosphère dans l'unité de temps. On peut le présenter sous la forme

$$Z = -\frac{dN}{dt}, \tag{79.13}$$

où N est le nombre total de molécules dans l'atmosphère.

Exprimons la concentration n_0 en fonction de N. La majeure partie de la masse de l'atmosphère est concentrée dans une mince couche adjacente à la surface de la planète. Dans les limites de cette couche on peut négliger la courbure de la planète et la variation de g avec l'altitude : $g = g_0$. La distribution de Boltzmann (77.3) se transforme alors en la formule barométrique et nous trouvons

$$N = 4\pi r_0^2 n_0 \int_0^\infty e^{-\frac{mg_0 z}{kT}} dz = 4\pi r_0^2 n_0 \frac{kT}{mg_0}.$$

On en déduit la concentration n_0. Portons l'expression de n_0 dans (79.12) et mettons l'équation (79.13) sous la forme

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau}, \tag{79.14}$$

où on a introduit la notation

$$\tau = \frac{2\sqrt{\pi}\, r_0^2 kT}{mg_0 r_\sigma^2 v_m \left(\frac{r_0}{r_\sigma}x_0^2 + 1\right)} e^{x_0^2}. \tag{79.15}$$

L'intégration de (79.14) donne

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{79.16}$$

Cette formule montre que τ représente bien le temps au bout duquel le nombre de molécules dans l'atmosphère aura diminué de e fois. Par conséquent τ peut caractériser le temps pendant lequel la planète conservera son atmosphère.

5. La formule (79.15) ne résout pas encore le problème puisqu'elle renferme le rayon r_σ que nous n'avons pas encore déterminé. La solution est évidente dans le cas limite d'une atmosphère *évanescente* ou *infiniment raréfiée.* Dans une atmosphère évanescente il n'y a plus de chocs entre molécules et la distribution spatiale des molécules et celle de leurs vitesses résulte des chocs contre la surface de la planète. On posera dans ce cas $r_\sigma = r_0$; avec $v_m^2 = \frac{2kT}{m}$ et $x_0 v_m = v_0 = \sqrt{2r_0 g_0}$ on trouve

$$\tau = \sqrt{\frac{2\pi r_0}{g_0}} \frac{e^{x_0^2}}{x_0(x_0^2+1)}, \tag{79.17}$$

ou

$$\tau = \sqrt{\frac{3}{2G\rho}} \frac{e^{x_0^2}}{x_0(x_0^2+1)}, \tag{79.18}$$

où ρ est la densité moyenne de la planète. Il est évident que la valeur de τ donnée par ces formules a le sens du *temps de dispersion d'une atmosphère infiniment raréfiée.*

6. Déterminons le rayon r_σ pour une atmosphère non évanescente. On doit fixer d'abord une longueur l telle que pour $r > l$ une molécule puisse être considérée comme étrangère à l'atmosphère de la planète. Le rayon r_σ sera alors défini par la condition $\lambda = l$, où λ est la longueur de libre parcours moyen des molécules pour $r = r_\sigma$. Dans le cas particulier où la condition $\lambda \gg l$ est déjà vérifiée pour $r = r_0$, l'atmosphère sera considérée comme évanescente.

Pour une planète isolée on ne peut fixer à priori (donc sans disposer d'une solution exacte) une longueur pouvant faire office de l. Le seul paramètre ayant la dimension d'une longueur est le rayon r_0 de la planète; mais le rayon de la planète n'a rien à voir avec la dispersion de l'atmosphère. Une planète isolée est cependant une vue de l'esprit, car toute planète réelle tourne autour du Soleil. Nous verrons plus loin que la quantité r_σ figurant dans (79.15) ne dépend que faiblement de l; on peut donc choisir pour l le rayon de l'orbite de la planète. Pour justifier ce choix nous noterons que dans le référentiel lié à la planète la molécule est soumise à la force d'attraction gravitationnelle F_{pl} de la planète, à la force d'attraction gravitationnelle du Soleil F_S et à la force d'inertie F_i résultant du mouvement accéléré du centre de la planète vers le Soleil (on néglige la rotation axiale de la planète qui par principe ne joue aucun rôle). Nous avons expliqué en détail au tome I (§§ 65, 69) que la force F_S est exactement compensée par la force d'inertie F_i, à condition de négliger les inhomogénéités du champ de gravitation du Soleil. Si on tient compte du caractère non homogène de ce champ, la compensation n'est pas exacte, ce qui détermine l'effet de flux dans l'atmosphère planétaire. Aux distances comparables au rayon de l'orbite de la planète, il ne peut être question de compensation puisque F_{pl} devient inférieur à la résultante des forces F_S et F_i. Si la molécule se trouve à une telle distance, on peut considérer qu'elle ne reviendra pas dans l'atmosphère de la planète.

7. Nous adoptons pour l une longueur de l'ordre du rayon de l'orbite de la planète. Pour être concret dans le cas de la Terre, $l = 10^8$ km. A l'aide de la formule (79.1) calculons pour différents gaz la valeur du rayon r_σ pour laquelle $\lambda = 10^8$ km. Nous ferons ce calcul en admettant qu'à la surface de la Terre règne la pression atmosphérique normale (pour tous les gaz la longueur de libre parcours moyen $\lambda \sim 10^{-5}$ cm). En posant $r_0 = 6375$ km, $T = 300$ K, nous obtenons les résultats consignés dans le tableau 7.

Tableau 7

Gaz	Poids moléculaire	r_σ, km	Hauteur au-dessus de la surface terrestre $h = r_\sigma - r_0$, km
N_2	28	$6{,}78 \cdot 10^3$	400
He	4	$1{,}09 \cdot 10^4$	4 500
H_2	2	$3{,}72 \cdot 10^4$	28 800

Ce tableau montre que si l'atmosphère ne comportait que des gaz lourds (plus lourds que l'hydrogène), la sphère σ coïnciderait pratiquement avec la surface terrestre et on pourrait utiliser la formule (79.18) relative à une atmosphère infiniment raréfiée. Pour l'hydrogène le rayon r_σ est notablement plus grand que le rayon terrestre r_0. Dans le cas d'une atmosphère constituée par un mélange de gaz, la valeur de r_σ correspond au gaz le plus léger (naturellement, compte

tenu de sa teneur dans l'atmosphère). En admettant que la teneur en hydrogène de l'atmosphère terrestre est égale à 10^{-6} du nombre total des molécules (valeur deux fois plus grande que la valeur réelle), on obtient $r_\sigma = 1{,}4 \cdot 10^4$ km. Néanmoins dans ces différents cas on peut utiliser la formule établie pour une atmosphère évanescente car elle fournit une atmosphère plausible. Dans tous les cas qui présentent de l'intérêt la quantité x_0^2 est très grande, ce qui permet de négliger dans (79.15) l'unité par rapport à $\frac{r_0}{r_\sigma} x_0^2$. Dans cette approximation

$$\frac{\tau_0}{\tau_\sigma} = \frac{r_\sigma}{r_0}, \tag{79.19}$$

où τ_0 et τ_σ désignent les temps de dispersion estimés, l'un à l'aide de la formule relative à une atmosphère infiniment raréfiée et l'autre à l'aide de la formule (79.15). La formule (79.19) donne pour τ une valeur qui n'est que plusieurs fois supérieure à la valeur donnée par (79.15). Tous les calculs numériques seront faits à l'aide de la formule (79.18).

8. Il n'est pas très facile d'estimer le temps de dispersion de l'atmosphère à l'aide de la formule (79.18) car elle est très sensible à la valeur de la température T dont l'influence s'exerce surtout par le facteur exponentiel $e^{x_0^2}$. Or comme la température varie avec l'altitude et subit en plus des variations aussi fréquentes qu'irrégulières, on n'arrive pas à fixer avec une précision suffisante la valeur de T que l'on doit faire figurer dans la formule. C'est pourquoi nous utilisons la formule (79.18) pour traiter le problème inverse: connaissant le temps de dispersion τ, calculer x_0^2 et la température à laquelle l'atmosphère de la planète se disperse dans le milieu ambiant au cours du temps τ. L'âge de la Terre est $\sim 4 \cdot 10^9$ ans $\approx 4 \cdot 10^9 \cdot 3{,}156 \cdot 10^7$ s. Effectuons le calcul pour $\tau = 10^{10}$ ans et $\tau = 10^8$ ans. Pour la Terre $\rho = 5{,}517$ g/cm³. En portant cette valeur dans (79.18) et en prenant les logarithmes, on arrive à l'équation

$$0{,}4343 x_0^2 = 14{,}19 + \lg x_0 + \lg (x_0^2 + 1). \tag{79.20}$$

Le facteur 0,4343 est le module de conversion des logarithmes népériens en logarithmes décimaux. On calcule aisément la racine de (79.20) par la méthode des approximations successives.

A p p r o x i m a t i o n d'o r d r e z é r o. On rejette les termes logarithmiques du second membre, ce qui donne $x_0^2 = 32{,}68$.

P r e m i è r e a p p r o x i m a t i o n. On porte dans le second membre la valeur de x_0 obtenue dans l'approximation d'ordre zéro. On obtient ainsi $x_0^2 = 37{,}92$. On continue de même dans les approximations suivantes, ce qui donne:

d e u x i è m e a p p r o x i m a t i o n $x_0^2 = 38{,}15$,
t r o i s i è m e a p p r o x i m a t i o n $x_0^2 = 38{,}15$.

La deuxième approximation garantit déjà une précision à deux décimales près, ce qui est suffisant pour une estimation.

Ainsi pour $\tau = 10^{10}$ ans, $x_0^2 = 38{,}15$. Un calcul analogue pour $\tau = 10^8$ ans donne $x_0^2 = 33{,}34$. On calcule la température T par la formule

$$x_0^2 = \frac{2R_0 g_0}{v_m^2} = \frac{R_0 g_0}{kT}.$$

ou

$$T = \frac{R_0 g_0 m}{k x_0^2}. \tag{79.21}$$

9. Les résultats des calculs indiqués dans le tableau 8 montrent que les variations de T se répercutent sensiblement sur la valeur de τ. Lorsque T varie de 12 à 15 % τ varie de deux ordres de grandeur. Il en résulte que la dispersion

de l'atmosphère doit être notablement accrue par les variations locales et irrégulières de température. Elle s'intensifie aussi par suite de la dissociation de molécules bi et polyatomiques sous l'action du rayonnement solaire. Un examen du tableau 8 laisse apparaître que le champ terrestre suffit pour retenir durant les époques géologiques tous les gaz de l'atmosphère, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La formule (79.21) explique pourquoi la Lune est pratiquement démunie d'atmosphère, tandis que l'intense champ de gravitation de Jupiter s'oppose durant de longues périodes à la dispersion des gaz les plus légers — l'hydrogène moléculaire et atomique. On comprend aussi pour quelles raisons la Lune ne possède pas d'atmosphère, tandis que Titan, le sixième satellite de Saturne, possède une atmosphère de méthane (CH_4) et d'ammoniac (NH_3), quoique les vitesses de fuite des molécules soient sensiblement les mêmes (2,4 km/s sur la Lune et 2,6 km/s sur Titan). La raison en est que la température de la surface de Titan (70 à 120 K) est beaucoup plus basse que celle de la surface lunaire. A des températures aussi basses, seuls les gaz les plus légers (hydrogène et hélium) possèdent des vitesses thermiques suffisantes pour que leurs molécules s'échappent dans l'espace environnant.

Parmi les planètes du système solaire, c'est la planète Mercure qui jouit des propriétés les moins propices à la rétention de l'atmosphère. A sa surface la vitesse de fuite des molécules n'est que de 3,8 km/s. La haute température régnant sur la face éclairée de Mercure contribue aussi à la perte de l'atmosphère, y compris les molécules des gaz lourds. Enfin on peut s'attendre à ce que la pression des rayonnements électromagnétique et corpusculaire émis par le Soleil serait en mesure de dissiper l'atmosphère de Mercure s'il en possédait une.

Tableau 8

Planètes		x_0^2	Température T, K				
			H_2	He	H_2O	N_2	O_2
Terre	$\tau = 10^{10}$ ans	38,15	396	792	3 560	5 540	6 340
	$\tau = 10^8$ ans	33,34	454	908	4 090	6 360	7 260
Lune	$\tau = 10^{10}$ ans	37,99	18	36	162	252	288
	$\tau = 10^8$ ans	33,11	20,6	41,2	185	288	330
Mars	$\tau = 10^{10}$ ans	37,97	81	162	729	1 130	1 300
	$\tau = 10^8$ ans	33,17	93	186	837	1 300	1 490
Vénus	$\tau = 10^{10}$ ans	38,11	335	670	3 010	4 690	5 360
	$\tau = 10^8$ ans	33,31	384	768	3 460	5 380	6 140
Jupiter	$\tau = 10^{10}$ ans	37,42	12 000	24 000	108 000	168 000	192 000
	$\tau = 10^8$ ans	32,61	13 800	27 600	124 000	193 000	221 000

§ 80. Entropie et probabilité

1. La thermodynamique phénoménologique affirme que dans un système fermé toutes les transformations évoluent dans le sens de l'accroissement de l'entropie. En fin de compte le système parvient

à un état d'équilibre où l'entropie atteint sa valeur maximale et toutes les transformations du système sont stoppées. Prise à la lettre cette conclusion est en flagrante contradiction avec les conceptions de base de la théorie cinétique. Considérons, par exemple, un vase clos divisé par une paroi AB en deux compartiments identiques I et II (fig. 69). Supposons qu'initialement le compartiment I contenait N molécules de gaz parfait et le compartiment II n'en contenait aucune. A l'instant $t = 0$, on enlève la paroi AB, cette opération étant exécutée instantanément. Le gaz se détend, les molécules passant de I en II. Au bout d'un certain temps on verra apparaître un flux inverse de molécules allant de II en I. A partir de ce moment commence et se poursuivra sans cesse l'échange de molécules entre ces parties du vase. Lorsque se seront égalisés les nombres N_1 et N_2 de molécules se trouvant dans les deux parties du vase, ainsi que les flux de molécules circulant entre celles-ci, on dira que notre système se trouve dans un état d'équilibre. Mais il sera en état d'équilibre dynamique et non statique. A l'état d'équilibre dynamique l'égalité $N_1 = N_2 = N/2$ n'est presque jamais vérifée. Cette égalité se rapporte aux *valeurs moyennes* de N_1 et N_2 calculées pour de larges intervalles de temps: $\overline{N}_1 = \overline{N}_2 = N/2$, et non à leurs valeurs instantanées. *On appelle fluctuations les écarts spontanés résultant des mouvements thermiques des nombres N_1 et N_2 ou de n'importe quelle grandeur physique par rapport à leurs valeurs moyennes.* Le mouvement brownien et la distribution statistiquement équilibrée des particules en hauteur donnée par la formule barométrique (78.2) doivent être classés parmi les phénomènes de fluctuation, puisqu'ils dépendent des écarts par rapport à l'équilibre statique. Dans notre exemple on peut envisager une fluctuation telle que toutes les molécules de gaz initialement réparties dans tout le vase se rassemblent spontanément dans la partie I ou II de celui-ci. Pour s'assurer qu'un tel événement est bien possible, assimilons les molécules à des points matériels et supposons que les parois du vase sont parfaitement lisses. Si à un instant t on inverse les vitesses de toutes les molécules, les molécules se déplaceront dans des sens opposés en repassant par les mêmes positions qu'auparavant. On en déduit que si à l'instant 0 toutes les molécules se trouvaient dans le compartiment I du vase, à l'instant $2t$ elles s'y rassembleront à nouveau. On peut se demander pourquoi on n'observe jamais de transformations de ce type. La réponse que fournit la théorie cinétique est que ces transformations sont en principe possibles, mais sont extrêmement peu probables lorsque le nombre N de molécules devient grand.

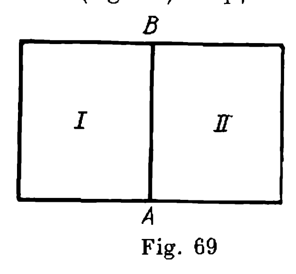


Fig. 69

2. Calculons la probabilité des transformations de ce type. Si le vase ne renferme qu'une seule molécule et qu'il n'y ait aucun champ de forces extérieur, les probabilités de trouver la molécule dans les parties I et II du vase sont égales: $P_I = P_{II} = {}^1/_2$. Introduisons dans le vase une deuxième molécule. Comme les molécules des gaz parfaits n'interagissent pas entre elles, leur présence dans l'une ou l'autre partie du vase sont des événements indépendants. En appliquant le théorème de multiplication des probabilités, on trouve que la probabilité de trouver les deux molécules dans la partie I du vase est égale à $P_I = {}^1/_2 \cdot {}^1/_2 = {}^1/_4$. Si le vase contient N molécules, le même raisonnement montre que la probabilité de les trouver toutes dans la partie I est égale à $P_I = ({}^1/_2)^N$. Avec $N = 10$ on obtient $P_I = ({}^1/_2)^{10} = 1/1024 \approx 0{,}001$. Si on photographiait pendant longtemps (à la limite pendant un temps indéfinement long) et à intervalles de temps réguliers les distributions des molécules dans le vase, sur chaque lot de 1000 photos on trouverait en moyenne une photo fixant la présence des 10 molécules dans la partie I du vase. La même chose vaut pour la partie II du vase. En vertu du théorème d'addition des probabilités on trouverait en moyenne 2 photos sur mille représentant toutes les molécules rassemblées dans la partie I ou dans la partie II. Ces éventualités sont non seulement possibles, mais effectivement observables. Cependant pour $N = 100$, nous trouvons $P_I = ({}^1/_2)^{100} \approx 10^{-30}$ et il est pratiquement exclu que l'on arrive à observer la fluctuation correspondante. Pour $N = 10^{20}$ la probabilité P_I prend une valeur fantastiquement petite $P_I = ({}^1/_2)^{10^{20}} \approx 10^{-3 \cdot 10^{19}}$. On peut négliger complètement une probabilité si infime et l'événement correspondant.

Généralisons le résultat obtenu, car nous en aurons incessamment besoin. Soit V_0 le volume du vase et V le volume de l'une de ses parties. La probabilité de trouver une certaine molécule dans le volume V est égale à V/V_0 et la probabilité de trouver toutes les N molécules du gaz parfait contenu dans le vase dans le volume V est

$$P = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N. \qquad (80.1)$$

3. On n'observe de fluctuations importantes que dans des systèmes comportant un petit nombre de particules (voir problème 2 à la fin de ce paragraphe). Si le nombre de particules contenues dans un système fermé est très grand, ce système se trouvera la majeure partie du temps dans un état où toutes les grandeurs seront très peu différentes de leurs valeurs moyennes. Dans les systèmes à très grands nombres de particules, on ne rencontre pratiquement jamais de fluctuations importantes; toutes les fluctuations y sont petites. La thermodynamique phénoménologique les néglige complètement. Les conclusions auxquelles aboutit la thermodynamique ne sont

correctes que si on néglige les fluctuations. A proximité des états d'équilibre les fluctuations amenant le système de part et d'autre d'un état d'équilibre sont équiprobables. Si on crée artificiellement un état hors d'équilibre, dans la plupart des cas le système cherchera à passer spontanément dans un état dont la probabilité est plus grande. D'autre part, selon la thermodynamique phénoménologique, dans les systèmes fermés l'évolution des transformations spontanées donne lieu à un accroissement d'entropie. On peut donc s'attendre à ce qu'il existe une *relation univoque* entre l'entropie S du système pris dans ses différents états et la probabilité P d'apparition de ces mêmes états. Cette hypothèse due à Boltzmann s'avéra correcte et fructueuse. Nous allons établir maintenant cette relation.

4. Il peut sembler à première vue que ce problème soit insoluble et même dénué de sens tant que l'on ne dispose pas d'une méthode générale de calcul de la probabilité d'apparition d'un état quelconque d'un système thermodynamique arbitraire. Or pour traiter ce problème il suffit de connaître les propriétés générales de la probabilité P définie par un procédé quelconque. Il faut que l'hypothèse de l'existence d'un lien entre l'entropie et la probabilité soit renforcée par l'exigence que ce lien devienne *universel*, i.e. s'exprime par une formule telle que $S = f(P)$, où la fonction $f(P)$ est *la même* pour tous les corps pris dans n'importe quels états.

Afin de déterminer la forme de la fonction $f(P)$, nous considérerons deux sous-systèmes indépendants se trouvant dans des états de probabilités P_1 et P_2. Les entropies correspondantes sont $S_1 = f(P_1)$ et $S_2 = f(P_2)$. Réunissons les deux systèmes en un seul et notons P_{12} la probabilité de l'état de ce système unique et S_{12} son entropie. Comme les sous-systèmes sont indépendants $P_{12} = P_1P_2$ et par suite $S_{12} = f(P_{12}) = f(P_1P_2)$. D'autre part, la thermodynamique impose que l'entropie d'un système composé soit égale à la somme des entropies des sous-systèmes indépendants qui le constituent. On doit donc avoir

$$f(P_1P_2) = f(P_1) + f(P_2) \tag{80.2}$$

quelles que soient les probabilités P_1 et P_2.

La résolution de l'équation fonctionnelle (80.2) s'effectue de la même façon que pour l'équation (72.2). Supposons que les variations des variables P_1 et P_2 soient telles que le produit P_1P_2 reste constant; la valeur de la constante peut être quelconque à l'intérieur de son domaine de variation compatible avec la nature du problème. Il s'ensuit de (80.2)

$$f(P_1) + f(P_2) = \text{const},$$

à condition que

$$P_1P_2 = \text{const}.$$

On obtient en différentiant

$$df(P_1) = -df(P_2),$$

avec

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dP_2}{P_2}.$$

En divisant membre à membre on obtient

$$P_1 \frac{df(P_1)}{dP_1} = P_2 \frac{df(P_2)}{dP_2}.$$

La fonction qui figure à gauche ne dépend que de la variable P_1 et celle qui figure à droite ne dépend que de la variable P_2. Dans le domaine de variation admissible les variables P_1 et P_2 peuvent prendre des valeurs quelconques. Il s'ensuit que la fonction $P\frac{df(P)}{dP}$ ne varie pas avec la variable P, ce qui implique que c'est une constante. Cette constante doit être universelle, elle doit donc avoir même valeur pour tous les corps, étant donné que la fonction $f(P)$ est une fonction universelle. En notant k cette constante, nous écrirons

$$P\frac{df}{dP} = k$$

ou

$$df = k\frac{dP}{P},$$

d'où

$$f(P) = k \ln P + C.$$

La constante d'intégration C doit être nulle, puisque la substitution de la solution trouvée dans l'équation initiale (80.2) donne

$$k \ln (P_1P_2) + C = (k \ln P_1 + C) + (k \ln P_2 + C),$$

d'où $C = 0$. On arrive ainsi à la formule

$$S = k \ln P. \tag{80.3}$$

5. Il nous reste à déterminer la valeur numérique de la constante k. Pour cela il faut déterminer par des procédés indépendants et comparer les valeurs ainsi obtenues de deux quantités: la différence des entropies d'un système pris dans deux états arbitraires et le logarithme du rapport des probabilités de ces deux mêmes états du système. Pour simplifier on considérera un gaz parfait. Soient V_1 et V_2 les volumes d'une mole de gaz dans l'état initial et dans l'état final; la température est la même dans les deux états. Le rapport des probabilités des deux états se laisse calculer par la formule (80.1) où on pose d'abord $V = V_1$ puis $V = V_2$. On trouve

ainsi

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

La formule (40.7) de la thermodynamique donne pour cette même quantité

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

En comparant on trouve

$$k = \frac{R}{N}, \tag{80.4}$$

ce qui montre que k est la constante de Boltzmann. La relation fondamentale (80.3) entre l'entropie et la probabilité fut établie par Boltzmann et s'appelle *formule de Boltzmann.* La démonstration de cette formule, que nous venons de donner, est due à Planck (1858-1947). C'est également Planck qui introduisit en Physique la constante fondamentale k.

6. La définition thermodynamique de l'entropie ne permet pas d'étendre cette notion aux *états hors d'équilibre* (cf. § 42). La formule de Boltzmann (80.3) permet de surmonter définitivement cette difficulté. Il suffit de considérer (80.3) comme la formule de *définition de l'entropie.* Pour que cette définition devienne concrète il faut préciser les procédés de calcul des probabilités des états considérés dans tous les cas étudiés. Mais sans entrer dans les détails de ces calculs, on voit bien qu'*avec cette interprétation de l'entropie la loi de son accroissement cesse d'être une loi absolue et se ramène à une loi statistique. L'entropie d'un système fermé peut aussi bien croître que décroître. En effet, si on attend pendant un temps suffisamment long, on verra l'entropie diminuer.* Par la suite la décroissance de l'entropie cédera le pas à son accroissement. On peut se demander alors ce qu'il reste du deuxième principe de la thermodynamique et quel est son contenu physique ? Ce principe exprime qu'*à la suite d'un état donné tout système passe successivement dans des états de plus grandes probabilités, ce passage se réalise dans la grande majorité des cas sans être obligatoire.* Dans le cas d'un grand système dont l'état initial n'est pas très proche de l'état d'équalibre, le passage du système dans des états de plus faibles probabilités est à tel point peu probable qu'on peut négliger complètement cette éventualité. La loi de l'accroissement de l'entropie devient pratiquement certaine.

Au § 42 nous avons mentionné le concept de la fin thermique de l'Univers, avancé par Clausius. Ici nous pouvons lui opposer l'*hypothèse des fluctuations* de Boltzmann. Boltzmann ne contestait nullement que le deuxième principe de la thermodynamique pouvait s'appliquer à l'Univers tout entier, mais il le considérait comme une loi statistique qui admet que les écarts à l'équilibre thermodyna-

mique, donc les fluctuations, sont *non seulement possibles, mais inévitables*. Il estimait que l'état hors d'équilibre dans lequel se trouve actuellement l'Univers n'est qu'une fluctuation gigantesque. Lorsque cette fluctuation disparaîtra, la mort thermique de l'Univers deviendra effective. Mais cet état ne sera que temporaire et au bout d'un certain temps apparaîtra une nouvelle fluctuation gigantesque et l'Univers renaîtra. Plus tard il connaîtra une nouvelle mort thermique et ainsi de suite. Selon la conception de Clausius la mort thermique de l'Univers est définitive tandis que selon Boltzmann l'Univers devrait subir périodiquement une mort thermique et en resurgir spontanément. La période s'étendant entre l'apparition de deux fluctuations successives est infiniment longue comparée aux durées de leur existence. On pourrait donc dire que d'après l'hypothèse des fluctuations l'Univers devrait se trouver « presque toujours » dans un état de mort thermique. L'hypothèse de Boltzmann, bien qu'étant radicalement différente de la conception de Clausius, aboutit cependant au même résultat final. On ne doit pas extrapoler à l'Univers tout entier le deuxième principe, même si on le considère comme une loi statistique.

7. En thermodynamique l'entropie ne se trouve définie qu'à une constante additive près, ce qui sous-entend que seules sont physiquement significatives les différences d'entropie et non les entropies elles-mêmes. Or la formule de Boltzmann (80.3) définit l'entropie de façon univoque par la probabilité d'état. La contradiction n'est qu'apparente et se trouve écartée dès qu'on se rappelle que les probabilités ne sont pas nécessairement univoques. *Ce ne sont pas les probabilités qui doivent être univoquement définies, mais les rapports des probabilités des différents états.* Il s'ensuit que la probabilité ne peut être définie qu'à un facteur numérique C près. Nous l'avons signalé lors de l'étude de la condition de normalisation (70.3). La présence du facteur numérique se manifeste en ce que dans la formule de l'entropie S apparaît la constante additive $\ln C$.

Si la probabilité est normalisée par la condition (70.3) on l'appelle *probabilité mathématique*. Pour les applications de la formule de Boltzmann il est préférable d'utiliser la normalisation proposée par Planck qui est telle que toutes les probabilités s'expriment dans la mesure du possible par des nombres entiers positifs. La probabilité normalisée selon Planck est appelée *poids statistique* ou *probabilité d'état thermodynamique*. Nous noterons G le poids statistique et nous écrirons la formule de Boltzmann sous la forme

$$S = k \ln G. \qquad (80.5)$$

8. A titre d'exemple considérons de nouveau le vase clos de volume V renfermant N molécules identiques de gaz parfait. Nous assimilerons chaque molécule à un point matériel satisfaisant aux lois de la mécanique classique. Pour distinguer les molécules nous

les marquerons 1, 2, . . . L'état instantané du gaz sera complètement décrit dès qu'on pourra indiquer à un instant donné les positions et les vitesses de toutes les molécules. C'est le mode de description *dynamique* de l'état du gaz. Pour une étude statistique la description dynamique est trop détaillée. En effet si on caractérise l'état instantané d'un gaz en indiquant la position et la vitesse de chacune des molécules, la probabilité d'un tel état sera toujours nulle (cf. § 71). On choisira donc un mode de description plus grossier, tel qu'à chaque état corresponde une probabilité différente de zéro. Sans tenir compte de mouvement des molécules, subdivisons en pensée le volume V en m petites cellules de volumes $V_1, V_2, \ldots, V_m$. Pour donner une description approximative de l'état du gaz il suffit d'indiquer dans quelle cellule se trouve une molécule donnée pour connaître sa position. A ce degré de précision on peut caractériser l'état du gaz en indiquant le *nombre* et les *numéros des molécules* contenues dans chacune des cellules. L'état ainsi défini est appelé *micro-état* ou *état microscopique* du gaz. Il est évident qu'à la précision des déterminations de la position des molécules utilisées pour définir l'état microscopique du gaz, le déplacement d'une molécule à l'intérieur d'une cellule donnée ne peut modifier l'état microscopique du gaz. Mais le passage d'une molécule d'une cellule dans une autre modifiera l'état microscopique du gaz. Notons p_i la probabilité mathématique de trouver une molécule donnée dans la i-ème cellule. Il est évident que $p_1 + p_2 + \ldots + p_m = 1$. Si aucun champ de forces n'agit sur le gaz, on a $p_i = V_i/V$. Calculons la probabilité mathématique de trouver dans la cellule 1 N_1 molécules de numéros connus, dans la cellule 2 N_2 molécules également connues, etc. En vertu du théorème de multiplication des probabilités, la probabilité cherchée est égale à $p_1^{N_1} p_2^{N_2} \ldots p_m^{N_m}$.

Puisque nous avons admis que toutes les molécules étaient identiques, d'un point de vue macroscopique il n'est pas du tout utile de savoir quelles molécules se trouvent dans telle cellule. Pour définir l'état du gaz, il suffit d'indiquer les *nombres de molécules* se trouvant dans les cellules sans s'inquiéter de leur numération. L'état ainsi défini est l'*état macroscopique*. On peut le caractériser par le schéma suivant:

$$\begin{array}{ll} \text{cellules} & 1\ 2\ \ldots\ m \\ \text{nombre de molécules} & N_1\ N_2\ \ldots\ N_m. \end{array} \tag{80.6}$$

A la différence de l'état microscopique, toute permutation des molécules n'affectant pas les nombres $N_1, N_2, \ldots, N_m$ ne modifie pas l'état macroscopique, que la permutation se produise dans une même cellule ou dans tout le volume du gaz.

9. Déterminons la probabilité mathématique de l'état macroscopique (80.6), les nombres $N_1, N_2, \ldots, N_m$ étant donnés. Considérons un état microscopique défini par les mêmes nombres de molé-

cules réparties parmi les cellules. Supposons que toutes les N particules soient fixées à leurs places correspondant à l'état microscopique considéré. Permutons les N particules de toutes les façons possibles. Puisque les places où peuvent se trouver les molécules sont fixées, le nombre de molécules revenant à chaque cellule reste constant lors des permutations. Nous obtenons toutes les combinaisons possibles des particules satisfaisant à la condition de trouver dans les cellules les nombres N_1, N_2, . . . de particules occupant des positions fixées. Le nombre de combinaisons est $N!$. Dans ce calcul nous avons inclus les combinaisons qui résultent de la permutation des particules à l'intérieur d'une même cellule. Or ces permutations ne peuvent faire apparaître un état microscopique différent. A l'intérieur de la première cellule on peut effectuer $N_1!$ permutations, à l'intérieur de la deuxième $N_2!$ permutations, etc. Pour calculer le nombre G de tous les états microscopiques possibles on doit diviser $N!$ par $N_1!$ $N_2!$ . . . . . . $N_m!$. Ainsi

$$G=\frac{N\,!}{N_1\,!\,N_2\,!\,\ldots\,N_m\,!}\,. \qquad (80.7)$$

Pour trouver la probabilité P de l'état macroscopique (80.6) on doit multiplier ces nombres par la probabilité d'un état microscopique:

$$P=\frac{N\,!}{N_1\,!\,N_2\,!\,\ldots\,N_m\,!}\;p_1^{N_1}p_1^{N_2}\,\ldots\,p_m^{N_m}. \qquad (80.8)$$

Jusqu'ici nous n'avons imposé aucune limitation aux volumes V_1, V_2, . . ., V_m des cellules. Nos développements restent valables dans le cas où le gaz est soumis à l'action d'un champ de forces, mais les probabilités p_1, p_2, . . ., p_m seront alors différentes. Supposons cependant qu'il n'y a aucun champ de forces et que les volumes V_1, V_2, . . . des cellules sont égaux. Les probabilités p_1, p_2, . . . deviennent alors égales entre elles et valent V_1/V. A la place de (80.8) nous aurons

$$P=G\left(\frac{V_1}{V}\right)^N.$$

Le facteur accompagnant G est constant, donc indépendant de N_1, N_2, . . . On peut l'éliminer et admettre que G représente la probabilité de l'état macroscopique. La quantité G sera donc le poids statistique de cet état. Ainsi *le poids statistique d'un état macroscopique peut être défini comme le nombre d'états microscopiques équiprobables dont chacun réalise l'état macroscopique considéré.*

PROBLÈMES

1. Exprimer le carré moyen de la fluctuation d'une grandeur physique f quelconque $\overline{\Delta f^2} = \overline{(f - \bar{f})^2}$ en termes de $\overline{f^2}$ et de $\bar{f}$.

Solution. $\overline{\Delta f^2} = \overline{(f - \bar{f})^2} = \overline{f^2} - 2\overline{f\bar{f}} + \bar{f}^2$. Comme $\overline{f\bar{f}} = \bar{f}\bar{f} = \bar{f}^2$, on a

$$\overline{\Delta f^2} = \overline{f^2} - \bar{f}^2. \tag{80.9}$$

2. Notons F une grandeur physique additive caractérisant un système de N molécules de gaz parfait qui est telle que $F = \sum f_i$, la quantité f_i caractérisant la i-ème molécule de ce gaz. Exprimer le carré moyen de la fluctuation de la grandeur F en termes du carré moyen de la fluctuation de f_i.

Solution. Par définition

$$\bar{F} = \sum \bar{f}_i = N\bar{f}.$$

(Nous omettons l'indice i car nous supposons que les N molécules sont identiques.) D'autre part,

$$\overline{F^2} + \overline{(\sum f_i)^2} = \sum \overline{f_i^2} + 2\sum_{i<j}\sum \overline{f_i f_j} = N\overline{f^2} + N(N-1)\overline{f_i f_j},$$

$$\overline{f_i f_j} = \overline{(\bar{f}_i + \Delta f_i)(\bar{f}_j + \Delta f_j)}.$$

Comme $\overline{\Delta f_i} = \overline{\Delta f_j} = 0$, et comme $\bar{f}_i^2 = \bar{f}_j^2 = \bar{f}^2$, on tire de la dernière formule $\overline{f_i f_j} = \bar{f}^2 + \overline{\Delta f_i \Delta f_j}$. Or les molécules d'un gaz parfait sont indépendantes et par suite $\overline{\Delta f_i \Delta f_j} = 0$. Par conséquent $\overline{f_i f_j} = \bar{f}^2$. En portant dans (80.9) les quantités convenables nous obtenons

$$\overline{\Delta F^2} = N(\overline{f^2} - \bar{f}^2) = N\overline{\Delta f^2}. \tag{80.10}$$

Calculons encore la fluctuation relative de la grandeur F. Par définition elle est égale à

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta F^2}}}{\bar{F}} = \frac{\sqrt{N}\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{N\bar{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\frac{\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{\bar{f}}.$$

Lorsque N augmente la fluctuation relative de F diminue en raison inverse de $\sqrt{N}$. Pour N grand les fluctuations relatives sont négligeables et c'est ce qui détermine la certitude des résultats thermodynamiques pour les grands systèmes.

3. En l'absence de champ de forces un vase fermé de volume V renferme N molécules de gaz parfait. Calculer le nombre moyen de molécules et ses fluctuations dans le volume v, qui est une petite partie du volume V.

Solution. Soit p la probabilité de présence d'une molécule déterminée dans le volume v; la probabilité $q = 1 - p$ caractérise la présence de cette molécule dans le volume restant $V - v$. On a évidemment $p = v/V$. En posant dans (80.8) $p_1 = p$, $p_2 = q$, on obtient

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}, \tag{80.11}$$

avec

$$\sum_{n=0}^{N} P_n = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1. \tag{80.12}$$

L'expression (80.11) est la probabilité mathématique de trouver dans le volume v n molécules quelconques. Pour trouver le nombre moyen de molécules

contenues dans ce volume, on utilisera la formule (70.10), ce qui donne

$$\bar{n}=\sum_{n=1}^{N} nP_n=Np\sum_{n=1}^{N}\frac{(N-1)!}{(n-1)!\,(N-n)!}\,p^{n-1}q^{N-n}.$$

Utilisons un nouvel indice de sommation $n'=n-1$ (pour revenir ensuite à n, la somme étant indépendante de la notation de l'indice). On obtient ainsi

$$\bar{n}=Np\sum_{n=0}^{N-1}\frac{(N-1)!}{n!\,(N-1-n)!}\,p^{n}q^{N-1-n}.$$

En vertu de (80.12) cette somme est égale à l'unité; ainsi

$$\bar{n}=Np. \tag{80.13}$$

On trouve de même

$$\overline{n(n-1)}=N(N-1)\,p^2,$$

d'où

$$\overline{n^2}=N(N-1)\,p^2+\bar{n}. \tag{80.13a}$$

Conformément à (80.9) $\overline{\Delta n^2}=\overline{n^2}-\bar{n}^2$. En y portant (80.13) et (80.13a) on obtient

$$\overline{(\Delta n)^2}=Np\,(1-p)=\bar{n}\,(1-p). \tag{80.14}$$

Si $v\ll V$, on a $p\ll 1$ et par suite

$$\overline{(\Delta n)^2}=\bar{n}. \tag{80.15}$$

Pour une fluctuation quadratique relative

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta n^2}}}{\bar{n}}=\frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}. \tag{80.16}$$

Conformément à ce qui a été dit, nous voyons que dans un volume contenant un grand nombre $\bar{n}$ de particules les fluctuations relatives sont petites et difficilement observables. Si par contre le nombre $\bar{n}$ de particules est petit, les fluctuations relatives sont importantes.

4. Trouver l'expression asymptotique vers laquelle tend la formule (80.11) lorsque $N\to\infty$, n et $\bar{n}$ étant donnés. Cette expression donnera la probabilité de trouver dans le volume v n molécules si ce volume est entouré de toutes parts jusqu'à l'infini de gaz homogène.

Solution. En remarquant que $p=\frac{v}{V}=\frac{\bar{n}}{N}$, $q=1-p$ on récrit la formule (80.11) sous la forme

$$P_n=\frac{1\cdot\left(1-\frac{1}{N}\right)\dots\left(1-\frac{n+1}{N}\right)}{n!}\,(\bar{n})^n\left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}.$$

Passons dans cette expression à la limite $N\to\infty$, $\bar{n}$ et n ayant des valeurs fixes. Comme

$$\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}=\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^{\frac{N}{\bar{n}}\,\frac{N-n}{N}\,\bar{n}}=e^{-\bar{n}},$$

on trouve

$$P_n = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}}, \tag{80.17}$$

qui est la formule de Poisson.

5. A l'aide de la formule asymptotique de Stirling (81.5) transformer l'expression (80.17).

Réponse. $P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n e^{(n-\bar{n})}$. (80.18)

6. Lorsque $\bar{n}$ est grand, la probabilité (80.18) présente un maximum aigu pour $n \approx \bar{n}$. On peut mettre à profit cette propriété pour simplifier la formule (80.18) en développant $\ln P_n$ en série de Taylor suivant les puissances de $(n - \bar{n})$ et en s'arrêtant au terme à la puissance deux. Trouver la formule donnant P_n dans cette approximation.

Solution. Dans l'expression de la dérivée

$$\frac{d}{dn} (\ln P_n) = \ln \bar{n} - \ln n - \frac{n + 1/2}{n} + 1$$

on peut négliger 1/2 par rapport à n. La dérivée s'annule alors pour $n = \bar{n}$, et $\ln P_n$ est alors maximal. En calculant la dérivée seconde, on trouve dans l'approximation imposée

$$\ln P_n = \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} - \frac{1}{2\bar{n}} (n - \bar{n})^2,$$

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\bar{n}}} \tag{80.19}$$

(distribution dite de Gauss).

7. Déduire de la formule de Boltzmann (80.3) la distribution de Gauss (80.19) en utilisant la formule thermodynamique de l'entropie du gaz parfait (40.9).

Solution. Avant que ne se produise la fluctuation le gaz se trouvait dans un état d'équilibre et son entropie était

$$S_0 = Nc_v \ln T + Nk \ln \frac{V}{N},$$

où c_v est la capacité calorifique rapportée à une molécule de gaz. Après fluctuation le volume v renferme n molécules et l'entropie du gaz est donnée par

$$S = Nc_v \ln T + k(N - n) \ln \frac{V - v}{N - n} + kn \ln \frac{v}{n}.$$

Faisons la différence de ces deux expressions de l'entropie du gaz en négligeant les termes du second degré en v/V et en n/N. On obtient ainsi l'accroissement d'entropie résultant de la fluctuation

$$\Delta S = k \ln \left[\left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n \cdot e^{n-\bar{n}}\right].$$

D'après la formule de Boltzmann (80.3)

$$\Delta S = k \ln \frac{P}{P_0}.$$

On en déduit la probabilité cherchée

$$P_n = P_0 \left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n e^{n-\bar{n}}.$$

Pour passer à une distribution gaussienne on procède comme nous l'avons fait pour passer de la formule (80.18) à la formule (80.19). Ensuite on détermine la constante P_0 par normalisation à l'unité ($\sum P_n = 1$). Pour cela on remplace la somme par l'intégrale correspondante.

§ 81. Méthode de la distribution la plus probable dans la statistique de Boltzmann

1. Les questions les plus importantes et non encore complètement résolues de la thermodynamique statistique sont les suivantes : comment définir les états microscopiques et macroscopiques d'un système, leurs probabilités d'apparition et leurs poids statistiques. Nous ne pouvons dans le cadre de notre ouvrage traiter ces questions avec toute l'ampleur désirée, car il faudrait utiliser pour cela des connaissances de mathématiques, de mécanique rationnelle, d'électrodynamique et de mécanique quantique qui nous manquent encore. Aussi n'envisagerons-nous ici que l'aspect conceptionnel du problème sans chercher à donner des démonstrations rigoureuses.

Considérons d'abord un système de N molécules identiques placées dans un vase fermé à parois rigides non conductrices de la chaleur. Le système peut fort bien se trouver dans un champ extérieur constant de forces conservatives et son énergie totale sera constante. Des interactions entre molécules doivent avoir lieu et on supposera que ces interactions sont *faibles*. Cela veut dire que l'énergie d'interaction est négligeable, ce qui permet d'envisager, à côté de l'énergie du système, l'énergie de chaque molécule prise isolément. Il est indispensable de considérer ces interactions, car ce n'est que grâce à celles-ci qu'une distribution statistique définie peut apparaître dans le système.

2. Plaçons-nous d'abord à un point de vue classique et assimilons les molécules à des points matériels soumis aux lois de la mécanique classique. L'état dynamique du système est alors défini par les coordonnées x, y, z et les impulsions p_x, p_y, p_z de chaque molécule. Pour alléger la terminologie, introduisons un espace imaginaire à six dimensions, chaque point représentatif duquel est défini par six coordonnées x, y, z, p_x, p_y, p_z. Un tel espace est dit *espace des phases* de la molécule et ses points figuratifs sont les *points de phase*. Ainsi l'état instantané de toute molécule se trouve parfaitement défini par la position de son point de phase dans l'espace des phases ; l'état dynamique des N molécules est défini par les positions des points de phase de ces molécules dans l'espace des phases. Pour passer aux états micro et macroscopique on procédera comme on l'avait fait au paragraphe précédent, à la différence près qu'à la

place des cellules de l'espace ordinaire on fera figurer des *cellules de phase* qui sont les *cellules de l'espace des phases.* Il convient d'expliquer comment on fait pour définir les volumes à six dimensions des cellules de phase et plus généralement ce qu'il faut entendre par région finie de l'espace des phases. Considérons d'abord le cas d'une cellule de phase ayant dans l'espace des phases la forme d'un parallélépipède rectangulaire infiniment petit à six dimensions. On désigne ainsi l'ensemble des points de phase dont les coordonnées sont comprises dans des intervalles infinitésimaux tels que $(x, x + dx)$, ..., $(p_z, p_z + dp_z)$. Le volume de phase de ce parallélépipède élémentaire à six dimensions est égal au produit $dx\, dy \ldots dp_z$. En additionnant les volumes de toutes les parallélépipèdes élémentaires occupant une région quelconque de l'espace des phases on détermine le *volume de phase de la région considérée.* Divisons maintenant l'espace des phases d'une molécule en de petites régions de même volume de phase que l'on appelle *cellules de phase.* Dans l'espace des phases d'une molécule il y a un nombre infini de cellules de phase, puisque p_x, p_y et p_z peuvent prendre toutes les valeurs comprises entre $-\infty$ et $+\infty$. Numérotons les cellules de phase par la suite des nombres 1, 2, 3, . . . Notons ε_i l'énergie d'une molécule se trouvant dans la i-ème cellule. Pour rendre la numérotation plus significative, convenons que la croissance du numéro d'ordre coïncide avec l'accroissement de l'énergie ε, de sorte que $\varepsilon_1 \leqslant \varepsilon_2 \leqslant \varepsilon_3 \leqslant$. Pour arriver à une description statistique il faut remplacer la description dynamique détaillée de l'état d'une molécule par une description plus grossière, c'est-à-dire moins détaillée. *Nous poserons que l'état de chaque molécule se trouve complètement défini dès que l'on aura indiqué dans quelle cellule de phase se trouve la molécule.*

3. Le principal défaut de ce mode de description de l'état d'une molécule est que le volume des cellules de phase reste indéterminé. Dans une théorie classique conséquente cette indétermination ne peut être levée puisque cette théorie n'admet que des variations d'état continues. Les cellules de phase, aussi petites soient-elles, peuvent être subdivisées à l'infini et néanmoins dans toute cellule on pourra encore disposer un ensemble infini et continu de points de phase. Le mode de description classique de l'état d'une particule impliquant la connaissance de ses coordonnées et de ses impulsions trouve ses limites de validité dans la relation d'incertitude de Heisenberg. La coordonnée x et l'impulsion correspondant p_x ne peuvent être connues qu'aux incertitudes δx et δp_x près, celles-ci vérifiant la condition $\delta x \cdot \delta p_x \geqslant h$. Il est donc tout indiqué de choisir pour la cellule de phase un volume égal à ch^3, la constante c étant de l'ordre de l'unité. La connaissance de la valeur exacte de cette constante n'est pas essentielle. Dans la théorie dite *semi-classique* on posait $c = 1$. On s'aperçut plus tard qu'avec cette valeur de la constante la théorie semi-classique prévoyait pour la particule un nombre

d'états quantiques égal au nombre d'états qu'établit ensuite la théorie quantique. Cette coïncidence justifie cette valeur de la constante.

La mécanique quantique conséquente réfute la nécessité de décrire les états dynamiques de la particule par ses coordonnées et ses impulsions. Nous n'insisterons pas ici sur le procédé qu'elle utilise pour décrire les états des particules ou des systèmes de particules. La seule chose qui importe est que la mécanique quantique admet l'existence d'*états discrets*. Aucun système et aucune particule ne peut passer de façon continue d'un état à un autre, car il n'existe pas d'états intermédiaires. Le passage d'un état à un autre s'effectue par saut. Dans ce qui suit les états quantiques seront toujours ceux d'une molécule isolée. La molécule ne doit pas être obligatoirement assimilée à une particule ponctuelle et peut présenter une structure interne. Pour l'instant nous pouvons nous contenter de considérer les *états stationnaires*, i.e. les états qui ne changent pas au cours du temps. On les caractérise par des valeurs bien déterminées de l'énergie ε_1, ε_2, . . . que l'on appelle des niveaux d'énergie. Les niveaux d'énergie peuvent être *simples* ou *multiples*. Un niveau d'énergie et l'état quantique qui lui correspond sont dits *multiplets* ou *dégénérés* s'il existe plusieurs états de même énergie se distinguant les uns des autres par d'autres grandeurs physiques. Un niveau d'énergie et l'état correspondant sont dits *singulets* ou *non dégénérés* s'il n'existe qu'un seul état pour chaque valeur de l'énergie. Le nombre de sous-niveaux correspondant à un niveau multiplet est sa *multiplicité*. Sans nuire à la généralité des raisonnements nous ne considérerons que des niveaux simples. S'il n'en était pas ainsi, il suffirait de subdiviser le niveau multiple en sous-niveaux simples pour ramener le problème au cas précédent.

Le mode de description à l'aide des états quantiques est aussi complet que possible en mécanique quantique. De ce point de vue c'est l'équivalent de la *description dynamique* de la théorie classique. Comme les états quantiques sont discrets, le passage de la mécanique quantique à la statistique s'effectue sans avoir à remplacer ces états par d'autres plus grossiers, comme c'est le cas en statistique classique. C'est là un grand avantage de la statistique quantique.

4. Les raisonnements qui suivent restent également valables en théorie classique qu'en théorie quantique. Afin de ne pas avoir à les distinguer, nous conviendrons d'utiliser la terminologie quantique en théorie classique. On dira ainsi qu'une particule classique se trouve dans le i-ème état quantique d'énergie ε_i si elle occupe la i-ième cellule de son espace des phases. On admettra dans ce paragraphe que les particules sont *en principe discernables*, même si elles sont absolument identiques. Sur cette hypothèse se fonde la *statistique* dite *de Boltzmann*. On peut alors numéroter les particules comme nous l'avons fait au paragraphe précédent. Dans la théorie quantique conséquente

l'état microscopique de la particule coïncide avec son état quantique. Ici ces concepts sont identiques. On caractérise l'état microscopique d'un gaz en indiquant le nombre et les numéros des particules se trouvant dans chacun des états quantiques. Pour caractériser l'état macroscopique il suffit d'indiquer les nombres N_1, N_2, . . . de particules se trouvant dans chaque état quantique.

Lorsqu'un gaz se trouve dans des conditions données, une partie seulement des états microscopiques convenables se trouve réalisée. Par exemple, si les parois du vase contenant le gaz sont imperméables aux particules et si les particules ne peuvent être ni créées ni annihilées, il ne peut y avoir d'état microscopique correspondant à la présence d'une seule ou de plusieurs particules en dehors du vase. Si le système est fermé et possède l'énergie E, il ne peut y avoir d'état microscopique d'énergie différente de E. Tous les états microscopiques possibles d'un système sont dits états *permis*. L'hypothèse de base de la mécanique statistique est que *tous les états microscopiques permis d'un système fermé sont équiprobables*. Si au paragraphe précédent où il ne s'agissait que des positions des particules (et non de leurs vitesses) une hypothèse analogue ne soulevait aucune objection et paraissait évidente à priori, l'hypothèse dont il s'agit maintenant ne saurait être justifiée que par des considérations laborieuses. Nous admettrons que l'hypothèse est justifiée par ce que les conclusions qu'elle implique sont confirmées par l'expérience. Il est bien évident que le poids statistique d'un état macroscopique s'exprime toujours par la formule (80.7), i.e.

$$G = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,\ldots}. \qquad (81.1)$$

5. Etablissons maintenant une distribution des particules parmi les états quantiques qui corresponde à la valeur maximale du poids statistique G et par conséquent à la plus grande valeur de l'entropie S. Cet état correspondra à l'équilibre statistique du système autour duquel de petites fluctuations pourront se produire. Pour trouver cette valeur maximale on devra tenir compte de deux conditions supplémentaires :

$$N_1 + N_2 + \ldots = N = \text{const}, \qquad (81.2)$$

$$N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + \ldots = E = \text{const}. \qquad (81.3)$$

La première traduit la constance du nombre de particules et la seconde la constance de l'énergie totale du système. Ne sont permis que les états microscopiques satisfaisant à ces conditions et ce seront les seuls états dont on aura à tenir compte. Tous les autres états microscopiques sont interdits.

Supposons très grands le nombre total N des molécules dans le vase et les nombres N_1, N_2, . . . des molécules occupant les différents états quantiques. Il est vrai que cette condition ne peut être

remplie pour tous les N_i puisque le nombre total N, quoique très grand, est cependant fini. Il est donc inévitable que pour les grandes valeurs de i les nombres entiers N_i deviennent d'abord petits puis nuls pour les i encore plus grands. Or ces molécules ne représentent qu'une part négligeable du nombre total N des molécules et elles n'exercent aucune influence sur la statistique du gaz. Si les nombres entiers N et N_i sont très grands, on peut les représenter en approximation par des arguments continuellement variables. On utilisera la formule de Stirling (1692-1770) pour calculer les factorielles

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot e^{\frac{\theta}{12N}}, \tag{81.4}$$

avec $0 < \theta < 1$ *). Nous remplacerons cette formule exacte par la formule approchée

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N. \tag{81.5}$$

L'erreur relative que l'on commet en utilisant cette formule est inférieure à $e^{1/(12N)} - 1 \approx 1/(12N)$. Déjà pour $N = 10$ l'erreur est inférieure à 1 %. En portant (81.5) dans (81.1) et en tenant compte de (81.2) on obtient

$$G = \frac{C(N)}{\prod\limits_i (N_i)^{N_i+1/2}}, \tag{81.6}$$

où la valeur de la constante C ne peut dépendre que de N. Nous obtenons pour l'entropie

$$S = -k\sum_i \left(N_i + \frac{1}{2}\right)\ln N_i + \text{const}.$$

En négligeant $^1/_2$ par rapport à N_i, on a

$$S = -k\sum_i N_i \ln N_i + \text{const}. \tag{81.7}$$

Au lieu de chercher le maximum du poids statistique il est plus commode de rechercher celui de l'entropie (81.7) avec les conditions supplémentaires (81.2) et (81.3). En appliquant la méthode de Lagrange on fera varier ces expressions pour trouver au maximum

$$\sum \ln N_i \cdot dN_i = 0, \quad \sum dN_i = 0, \quad \sum \varepsilon_i\, dN_i = 0. \tag{81.8}$$

On en tire

$$\sum (\ln N_i + \beta + \alpha\varepsilon_i)\, dN_i = 0,$$

où α et β sont les facteurs de Lagrange ne dépendant pas des N_i. On les choisit tels que les coefficients de dN_1 et dN_2 soient nuls; seront alors nuls les coefficients de tous les autres dN_i, car on peut poser que N_3, N_4, . . . sont des variables indépendantes. On ob-

*) Voir Cours de calcul différentiel et intégral.

tient ainsi

$$\ln N_i + \beta + \alpha\varepsilon_i = 0,$$

d'où

$$\overline{N}_i = N_0 e^{-\alpha\varepsilon_i}, \tag{81.9}$$

où $N_0 = e^{-\beta}$ est une nouvelle constante. Le trait placé au-dessus de N_i sert à marquer qu'il s'agit de valeurs moyennes de nombres N_i, plus exactement de leurs valeurs correspondant à l'état le plus probable.

6. Afin de trouver la constante α remplaçons les parois isolantes du vase par des parois conductrices de la chaleur, le volume restant constant. Le gaz contenu dans le vase ne constitue plus un système isolé; son état macroscopique ne changera pas si la température du milieu ambiant est égale à la température T du gaz et reste constante. On ne verra apparaître que de petites fluctuations de l'énergie qui étaient impossibles tant que le système était isolé. Or nous savons que la théorie thermodynamique ne tient pas compte des fluctuations. Faisons varier de façon infiniment lente (de façon quasi statique) la température du milieu ambiant. Comme le volume du gaz reste constant, il ne fournit aucun travail et ne fait qu'échanger de la chaleur avec le milieu ambiant. Par conséquent $dE = \delta Q = TdS$. Lors de cette transformation les énergies $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ des niveaux quantiques restent constantes. Elles dépendent seulement de la structure interne des molécules et de la position des parois du vase qui ici reste invariable. Il ne se produira qu'une *redistribution des molécules entre les différents niveaux*, donc une variation du nombre moyen d'occupation $\overline{N}_i$. La variation d'énergie du gaz est: $dE = \sum \varepsilon_i \, d\overline{N}_i$; la variation de son entropie est d'après (81.7): $dS = -k\sum \ln \overline{N}_i \, d\overline{N}_i = k\alpha \sum \varepsilon_i \, d\overline{N}_i$. En portant ces expressions dans la relation $dE = T\, dS$ on obtient

$$\alpha = \frac{1}{kT} \tag{81.10}$$

et par suite

$$\overline{N}_i = N_0 e^{-\varepsilon/kT}. \tag{81.11}$$

C'est la *distribution de Maxwell-Boltzmann*. Du point de vue que nous avons adopté ici, on peut la définir comme la *distribution la plus probable*. On remarquera encore que *cette distribution est valable aussi bien en statistique classique qu'en statistique quantique*. La valeur de la constante N_0 se déduit de la condition de normalisation

$$\sum \overline{N}_i = N_0 \sum e^{-\varepsilon_i/kT} = N. \tag{81.12}$$

Si les niveaux quantiques des molécules sont dégénérés, au lieu de (81.11) on écrira:

$$\overline{N}_i = N_0 g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \tag{81.13}$$

où g_i est la multiplicité du niveau i.

7. Cherchons à exprimer l'entropie d'un gaz parfait par la fonction de distribution, chose utile en statistique classique. Subdivisons l'espace des phases des molécules en cellules de volumes égaux $\Delta\Omega$. Le nombre moyen de particules dans la i-ème cellule est $\bar{N}_i = Nf(\varepsilon_i)\,\Delta\Omega$. Portons cette valeur moyenne dans (81.7); comme $\ln \Delta\Omega$ est une quantité constante on obtient

$$S = -kN\sum f(\varepsilon_i) \ln f(\varepsilon_i)\,\Delta\Omega + \text{const},$$

et en remplaçant la somme par l'intégrale

$$S = -kN \int f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon)\, d\Omega + \text{const}. \qquad (81.14)$$

8. La formule (81.11) sert aussi bien à la description statistique des molécules isolées que des systèmes macroscopiques. Prenons un grand système macroscopique isolé $\sum$ et subdivisons-le en pensée en sous-systèmes macroscopiques σ qui sont petits, identiques et n'interagissent que faiblement entre eux. Grâce à ces interactions les sous-systèmes peuvent échanger de l'énergie et se trouver dans des états quantiques différents d'énergies ε_i. On appliquera à ces sous-systèmes tous les raisonnements que nous avons développés pour les molécules isolées. Le nombre moyen des sous-systèmes se trouvant dans le i-ème état quantique est toujours donné par la formule (81.11), mais l'état d'équilibre d'un sous-système ne dépend que de la température du milieu ambiant, quelle que soit la nature de ce dernier. On peut donc modifier le problème et considérer un système macroscopique quelconque σ entouré d'un milieu quelconque dont la température est maintenue constante. Un tel milieu s'appelle un *thermostat*; le système σ est alors dit « *système en thermostat* ». La formule (81.11) reste valable et le nombre $\bar{N}_i$ caractérise la probabilité relative de trouver le système σ en équilibre thermodynamique dans l'état quantique i. Prise dans ce sens la formule (81.11) exprime la *distribution canonique de Gibbs* qui constitue la base la plus générale et la plus commode de la mécanique statistique.

§ 82. Les statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein

1. En mécanique quantique on subdivise toutes les particules élémentaires et composées en deux grandes classes. A la première classe appartiennent l'électron, le proton, le neutron et toutes les autres particules ayant un *spin demi-entier*. Toutes ces particules sont régies par la *statistique de Fermi-Dirac* et sont appelées *fermions*. La deuxième classe contient le photon, les mesons π et K et toutes les particules à *spin entier*; on les appelle bosons. La mécanique quantique n'admet aucune autre possibilité de classement. La sta-

tistique de Boltzmann exposée plus haut constitue un cas limite approché vers lequel tendent dans certaines conditions les statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein. Dans ce tome nous n'aurons pratiquement pas l'occasion d'utiliser ces deux statistiques quantiques, mais vu leur très grande importance pour divers domaines de la physique contemporaine, il est nécessaire d'en exposer le fondement physique ou plus exactement statistique.

2. Dans ces trois statistiques on admet que les états microscopiques permis sont équiprobables. Ces statistiques se distinguent par les définitions de l'état microscopique et du poids statistique des états macroscopiques. La statistique de Boltzmann considère que les *particules sont en principe discernables*, même si elles sont parfaitement identiques. Si la particule A se trouve dans l'état quantique I et la particule B dans l'état quantique II, on obtiendra un nouvel état microscopique en faisant passer la particule A dans l'état II et la particule B dans l'état I. Les statistiques quantiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein postulent par contre que la permutation des particules *ne doit rien changer* et que subsistera le même état microscopique. Ces deux statistiques estiment donc que les *particules identiques sont en principe indiscernables.* La différence entre la statistique de Fermi-Dirac et celle de Bose-Einstein est la suivante: *la première admet que chaque état quantique ne peut être occupé que par une seule particule. La statistique de Bose-Einstein admet, elle, que n'importe quel état quantique peut être occupé par un nombre arbitraire de particules.* Cette différence de comportement des bosons et des fermions est justifiée par la mécanique quantique mais il serait prématuré de l'expliquer ici.

Considérons deux particules A et B identiques que l'on doit répartir entre trois états quantiques. Nous représenterons ces états par des cases. La figure 70, à gauche, représente tous les cas équiprobables que permet d'envisager la statistique de Boltzmann. Il y a en tout neuf états microscopiques, chacun ayant une probabilité d'apparaître égale à $^1/_9$. Selon les statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac (fig. 70, au centre et à droite), les états 1) et 2), 3) et 4), 5) et 6) sont indiscernables et chaque paire d'états doit être considérée comme un état unique. Les particules sont pour ainsi dire « dépersonnalisées » et on ne peut plus les désigner par les lettres différentes A et B; sur le schéma de la figure 70 on les représente par des points. Pour les bosons il ne peut y avoir en tout que six états microscopiques, chacun avec une probabilité de $^1/_6$. (Si la probabilité était calculée selon la statistique de Boltzmann, la probabilité mathématique de chacun des trois premiers états aurait été égale à $^2/_9$ et celle de chacun des trois autres états à $^1/_9$. Il est par suite évident que les trois statistiques présentent des différences de principe.) Pour les fermions les trois dernières distributions figurant dans la colonne centrale ne se réalisent pas. Il ne subsiste que

les trois états microscopiques représentés dans la colonne de droite. La probabilité de réalisation de chacun d'eux est égale à $^1/_3$ (au lieu de $^2/_9$ donné par la statistique de Boltzmann).

3. Avant d'aller plus loin il est utile de traiter un problème d'analyse combinatoire. Soient Z états quantiques; il s'agit de

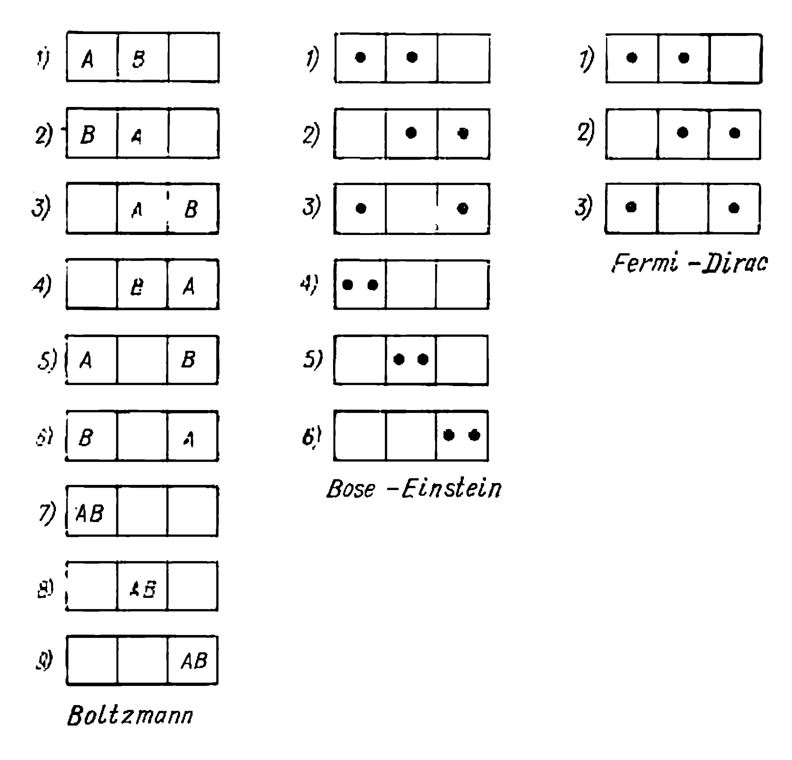


Fig. 70

déterminer le nombre des procédés permettant de répartir entre ces états N particules identiques. Ce problème est analogue à celui consistant à distribuer Z logements parmi N locataires. On suppose que les locataires sont dépersonnalisés, ce qui suppose que n'importe quel individu peut être logé dans n'importe quel logement.

Traitons ce problème d'abord pour des fermions. On doit avoir alors $Z \geqslant N$ puisque pour $N > Z$ on ne pourra pas répartir la totalité des fermions parmi les états quantiques disponibles, chacun d'eux ne pouvant être occupé que par un fermion. Représentons les Z états quantiques par Z cases (fig. 71). Nous marquerons les cases occupées par des cercles noirs et les cases vides par des cercles blancs.

Réalisons toutes les permutations imaginables des N cercles noirs et des $(Z - N)$ cercles blancs. On obtient ainsi toutes les distributions possibles des cercles noirs parmi les Z cases ; il y aura en tout $Z!$ distributions. Or comme les permutations des cercles noirs ne conduisent pas à des distributions différentes, on devra diminuer ce nombre $Z!$ de $N!$ fois. On aura à le diminuer encore de $(Z - N)!$



Fig. 71

fois puisque les permutations des cercles blancs ne conduisent pas elles non plus à de nouvelles distributions. Ainsi le nombre de distributions distinctes des N fermions entre les Z états quantiques est égal à

$$\frac{Z!}{N!\,(Z-N)!}\cdot \qquad (82.1)$$

Supposons maintenant que les particules à répartir sont des bosons. Dans ce cas le rapport des nombres Z et N peut être quelconque. Représentons à nouveau les Z états quantiques par Z cases séparées les

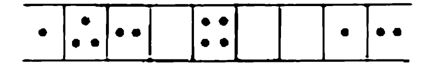


Fig. 72

unes des autres par $(Z - 1)$ cloisons (fig. 72). Laissons ouvertes les cases extrêmes. Distribuons de manière absolument arbitraire toutes les particules que nous représenterons par des points. On obtient ainsi $Z + N - 1$ éléments dont N particules et $Z - 1$ cloisons. En effectuant toutes les permutations possibles de ces éléments, nous obtenons toutes les distributions possibles des N particules parmi les Z cases. Ce nombre de distributions devra être diminué de $N!$ fois puisque les permutations de particules supposées identiques ne font pas apparaître de nouvelles distributions. Une diminution de $(Z - 1)!$ fois s'impose aussi puisque les permutations des cloisons ne conduisent pas à des distributions différentes. Ainsi le nombre de distributions des N bosons entre les Z états quantiques est égal à

$$\frac{(Z+N-1)!}{N!\,(Z-1)!}\cdot \qquad (82.2)$$

4. Examinons maintenant les distributions de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein en considérant un gaz parfait de fermions ou de bosons contenu dans un vase de volume constant à parois solides non conductrices de la chaleur (enceinte adiabatique). Il importe avant tout de choisir la manière de caractériser l'état macroscopique du gaz. Pour ce faire nous commencerons par subdiviser les états quantiques d'une particule en d'étroites bandes d'énergie constituées chacune par des états quantiques d'énergies identiques ou très proches. Les énergies des états quantiques de la i-ème bande sont comprises dans l'intervalle (ε_i, $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$). Il n'est pas nécessaire de connaître exactement la largeur $\delta\varepsilon_i$ des bandes puisqu'il suffit que soit vérifiée la condition $\delta\varepsilon_i \ll \varepsilon_i$. D'autre part, le nombre Z_i d'états quantiques contenus dans une bande doit être très grand. L'état macroscopique du gaz sera caractérisé par le nombre N_i de particules appartenant à chacune des bandes d'énergie. Il est évident qu'aucune permutation des particules d'une bande ne peut modifier l'état microscopique ou l'état macroscopique. Calculons le nombre d'états microscopiques permettant de réaliser un état macroscopique du gaz défini par les nombres N_i, i.e. par le poids statistique G de cet état macroscopique. Le nombre de procédés de distribution des N_i particules entre les Z_i états quantiques de la bande i est égal à:

$$G_i = \frac{Z_i\,!}{N_i\,!\,(Z_i - N_i)\,!} \quad \text{ou} \quad G_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)\,!}{N_i\,!\,(Z_i - 1)\,!},$$

la première expression se référant aux fermions et la seconde aux bosons. Par multiplication de tous les G_i on trouve le poids statistique de l'état macroscopique considéré du gaz tout entier. Ainsi pour les fermions

$$G = \prod_i \frac{Z_i\,!}{N_i\,!\,(Z_i - N_i)\,!}, \tag{82.3}$$

et pour les bosons

$$G = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)\,!}{N_i\,!\,(Z_i - 1)\,!}. \tag{82.4}$$

Il s'agit maintenant de trouver les distributions les plus probables qui, compte tenu de (81.2) et (81.3), correspondent aux maximums de (82.3) et (82.4). Si nous supposons qu'aussi bien les Z_i que les N_i sont grands, on procédera de la même manière qu'en statistique de Boltzmann. A l'aide de la formule de Stirling on trouve l'entropie d'un gaz de fermions et d'un gaz de bosons:

$$S_f = -k \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i) \ln (Z_i - N_i)] + \text{const}, \tag{82.5}$$

$$S_b = k \sum_i [(Z_i + N_i - 1) \ln (Z_i + N_i - 1) - N_i \ln N_i] + \text{const}. \tag{82.6}$$

Compte tenu de (81.2) et de la condition du maximum, on obtient

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i}\, dN_i = 0 \quad \text{(pour les fermions)},$$

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i + N_i - 1}\, dN_i = 0 \quad \text{(pour les bosons)}.$$

Ces relations ne se distinguent de la première relation (81.8) qu'en ce qu'à la place de $\ln N_i$ on y trouve $\ln \frac{N_i}{Z_i - N_i}$ et $\ln \frac{N_i}{Z_i + N_i - 1}$. Par analogie avec (81.9) on écrira donc

$$\frac{\overline{N}_i}{Z_i - \overline{N}_i} = Ae^{-\alpha\varepsilon_i} \quad \text{(pour les fermions)}, \tag{82.7}$$

$$\frac{\overline{N}_i}{Z_i + \overline{N}_i} = Ae^{-\alpha\varepsilon_i} \quad \text{(pour les bosons)}. \tag{82.8}$$

Dans (82.8) on a négligé l'unité par rapport à $Z_i + \overline{N}_i$. On détermine la constante α à l'aide des mêmes considérations thermodynamiques qu'en statistique de Boltzmann. On trouve ainsi que cette constante est donnée par (81.10). Le nombre moyen $\bar{n}_i$ de particules revenant à un état quantique est égal à $\overline{N}_i/Z_i$, i.e.

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1} \quad \text{(pour les fermions)}, \tag{82.9}$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1} \quad \text{(pour les bosons)}. \tag{82.10}$$

La nouvelle constante μ est liée à la constante A par la relation $A = e^{\frac{\mu}{kT}}$. Ce sont les distributions de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein.

5. Si $\bar{n}_i \ll 1$, on peut négliger l'unité dans les dénominateurs des formules (82.9) et (82.10); on obtient ainsi

$$\bar{n}_i = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \tag{82.11}$$

qui est la formule de la distribution de Boltzmann. Il s'ensuit que la *formule de Boltzmann ne peut être utilisée que si les* « *nombres de remplissage* » *des cellules quantiques sont petits*, soit $\bar{n}_i \ll 1$. Nous l'avons déjà indiqué au § 71. Lorsqu'on dit que les statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein se ramènent à la statistique de Boltzmann, il faut entendre par là que pour $\bar{n}_i \ll 1$ les formules (82.9) et (82.10) se ramènent à la formule de Boltzmann (82.11). Quoique les poids statistiques (82.3) et (82.4) ne se ramènent nullement à la formule

(81.1), seules ont de l'importance les différences des logarithmes des poids statistiques d'états différents, qui définissent les accroissements correspondants de l'entropie.

6. La constante μ se définit à partir de la condition de normalisation

$$\sum Z_i\bar{n}_i = \sum_i \frac{Z_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} \pm 1} = N. \tag{82.12}$$

Sa valeur dépend des paramètres extérieurs (dans le cas considéré du volume V), de la température T du gaz et du nombre N de particules. La constante μ s'appelle *potentiel chimique du gaz*. Le potentiel chimique μ n'est défini qu'à une constante additive près — la même qui sert à définir l'énergie ε_i. Si nous convenons de poser égale à zéro l'énergie ε_i du niveau d'énergie le plus bas, la formule (82.2) définira le potentiel chimique μ de manière univoque.

De toute évidence les nombres de remplissage moyens $\bar{n}_i$ ne peuvent être négatifs, ce qui impose des contraintes déterminées sur le signe de μ dans le cas des gaz de bosons. Comme l'expression (82.10) relative aux bosons est essentiellement positive, on doit avoir $\mu \leqslant \varepsilon_i$ pour tous les i. En particulier pour $i = 1$, on a $\mu \leqslant 0$. Ainsi pour un gaz de bosons le potentiel chimique est négatif ou égal à zéro. Pour les gaz de fermions il n'existe aucune limitation de signe pour le potentiel chimique. Pour les gaz régis par la statistique de Boltzmann on a également $\mu < 0$. En effet la formule (82.11) admet n'importe quel signe pour μ, mais elle n'est valable que pour $\bar{n}_i \ll 1$. Par suite pour $i = 1$, on obtient $\mu < 0$.

7. La figure 73, *a* représente en trait continu la distribution de Fermi-Dirac pour $\mu > 0$. Lorsque $T \to 0$, on a

$$\bar{n}_i \to \begin{cases} 1 & \text{pour} \quad \varepsilon_i < \mu, \\ 1/2 & \text{pour} \quad \varepsilon_i = \mu, \\ 0 & \text{pour} \quad \varepsilon_i > \mu. \end{cases}$$

Cela signifie que pour $T = 0$ les particules d'un gaz de fermions occupent tous les états quantiques d'énergies $\varepsilon_i < \mu$. Les états quantiques d'énergies plus grandes ne sont pas occupés. On dit qu'à $T = 0$ les gaz de fermions sont *complètement dégénérés*. La courbe représentant la distribution correspondante dégénère en rectangle (fig. 73, *b*). Il est impossible de représenter sur cette figure les distributions de Boltzmann et de Bose-Einstein puisque dans ces cas $\mu < 0$. La figure 74 donne une représentation comparative des trois distributions : celles de Fermi-Dirac, de Bose-Einstein et de Boltzmann. Le gaz de bosons présente à $T = 0$ la particularité que sa dégénérescence correspond à un potentiel chimique μ nul. Pour

le démontrer supposons que pour $T = 0$ μ serait différent de zéro ($\mu < 0$). En appliquant la formule (82.10) on obtiendrait alors pour $\bar{n}_1$ une valeur infiniment grande (ici $\varepsilon_1 = 0$). Or cela est impossible,

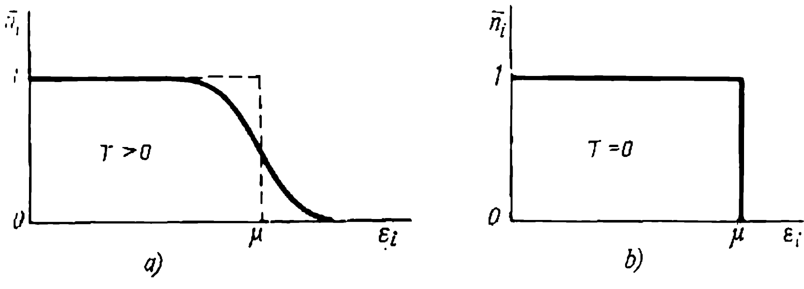


Fig. 73

le nombre N de particules étant fini. Ainsi $\mu = 0$ pour $T = 0$. Dans ce cas il résulte de la formule (82.10) que pour $T = 0$ tous les nombres de remplissage $\bar{n}_i$ doivent être nuls, à l'exception de $\bar{n}_1$. Cela signifie qu'*à l'approche du zéro absolu les bosons auront de plus en plus tendance à s'accumuler sur le niveau quantique le plus bas $\varepsilon_1 = 0$ et pour $T = 0$ la totalité des bosons s'y trouveront*. Ce phénomène a été appelé *condensation de Bose-Einstein*. Il est évident que cette condensation n'a rien à voir avec la condensation de la vapeur d'eau en eau liquide.

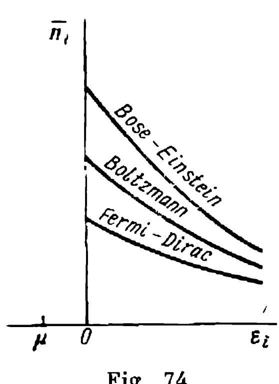


Fig. 74

Pour pouvoir appliquer les distributions (82.9) et (82.10) à des cas concrets, il faut connaître les expressions définissant les énergies ε_i et le nombre Z_i d'états quantiques. Nous ferons les calculs nécessaires chaque fois que nous aurons à étudier les distributions dans des cas concrets.

§ 83. Signification thermodynamique du potentiel chimique

1. Donnons d'abord quelques relations générales de la thermodynamique des *systèmes à nombre variable de particules*. Si le nombre N de particules d'un système peut varier, on doit ajouter au second membre de la formule (45.2) le terme μ $^*dN$ pour tenir compte de la variation d'énergie interne résultant de la variation du nombre de particules du gaz. Au lieu de (45.2) on écrira

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu^*\,dV. \qquad (83.1)$$

Le même terme devra être ajouté aux seconds membres des formules (45.3), (45.6), (45.7). En thermodynamique la grandeur μ^* s'appelle *potentiel chimique*. Il résulte de cette définition que

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial I}{\partial N}\right)_{P,S}. \qquad (83.2)$$

Toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être divisées en grandeurs *intensives* et en grandeurs *extensives*. *On appelle intensives les grandeurs ne dépendant que de l'état interne des corps et nullement de leurs dimensions*. Telles sont la température et la pression. *Les grandeurs extensives varient, elles, proportionnellement à la masse du système, à condition que l'état interne de celui-ci ne change pas*. En qualité d'exemples de grandeurs extensives on peut citer les énergies interne et libre, l'entropie, le potentiel thermodynamique, etc. Etablissons la forme générale de la dépendance de ces grandeurs avec le nombre N de particules. Le poteniel thermodynamique Φ d'un système à nombre variable de particules dépend de T, P et N, i.e. $\Phi = \Phi(T, P, N)$. En maintenant constants T et P, augmentons de α fois le nombre de particules. Φ s'accroîtra de α fois et par suite $\alpha\Phi = \Phi(T, P, \alpha N)$. Choisissons pour α une valeur telle que $\alpha N = 1$, soit $\alpha = 1/N$. On aura alors

$$\Phi = N\Phi(T, P, 1), \qquad (83.3)$$

d'où

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \Phi(T, P, 1). \qquad (83.4)$$

$$\Phi = \mu^*(T, P)\, N. \qquad (83.5)$$

Le potentiel chimique μ^* peut donc être considéré comme le potentiel thermodynamique relatif à une seule particule.

Les autres fonctions thermodynamiques ne permettent pas de donner une interprétation aussi simple du potentiel chimique. On peut écrire, par exemple, pour l'énergie libre la relation $\Psi = \Psi(T, V, N)$. Si on augmente N de α fois, on verra augmenter d'autant de fois non seulement Ψ mais encore V, i.e. $\alpha\Psi = \Psi(T, \alpha V, \alpha N)$. En posant $\alpha = 1/N$ on obtient

$$\Psi = N\Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right). \qquad (83.6)$$

Le nombre N de particules figure non seulement en facteur de la fonction mais aussi sous le signe de celle-ci $\Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right)$. Par suite $\mu^* = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} \neq \Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right)$.

La définition thermodynamique de μ^* n'est pas univoque. Les grandeurs U et S ne sont définies qu'à des constantes additives près U_0 et S_0, de sorte que Ψ et Φ ne sont définis qu'à la fonction linéaire

de la température $U_0 - S_0T$ près. Si les constantes U_0 et S_0 étaient indépendantes du nombre N de particules, elles n'auraient exercé aucune influence sur la valeur de μ^*. Or comme U_0 et S_0 peuvent dépendre de N, on verra apparaître dans l'expression de μ^* en supplément une fonction linéaire de la température. Pour rendre univoque la définition de μ^* on doit fixer d'abord les zéros des échelles de l'énergie et de l'entropie.

2. En statistique de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein nous utiliserons les formules de l'entropie (82.5) et (82.6). Les constantes qui figurent dans ces formules importent peu, car elles ne dépendent pas du nombre N de particules. Calculons, par exemple, le potentiel chimique μ^* du gaz de fermions. Pour cela il est commode de considérer son énergie libre Ψ. Faisons varier le nombre N de particules du système, et maintenant T et V invariables cherchons l'accroissement correspondant $d\Psi$ de l'énergie libre. Comme le volume V reste constant et qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules, la variation de N n'entraînera aucune variation des niveaux d'énergie ε_i et des nombres Z_i correspondants ; seuls varieront les nombres de remplissage N_i. Par conséquent pour l'accroissement d'entropie on tire de (82.5)

$$dS = -k \sum_i \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i}\, dN_i.$$

A l'état d'équilibre on a la relation (82.7), d'où il résulte que $\ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} = \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}$ $\left(\text{puisque } A = e^{-\frac{\mu}{kT}}\right)$. Ainsi

$$dS = -k \sum_i \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\, \overline{dN}_i.$$

La somme $\Sigma \varepsilon_i d\overline{N}_i$ représente l'accroissement de l'énergie interne dU. De plus $\Sigma\, dN_i = d\, \Sigma\, N_i = dN$. On obtient alors

$$T\, dS = -\mu\, dN + dU$$

ou

$$d\Psi = \mu\, dN,$$

d'où

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,\, V} = \mu. \tag{83.7}$$

On retrouve le même résultat en statistique de Bose-Einstein. Nous avons démontré ainsi que dans les formules (82.9) et (82.10) μ représente le potentiel chimique pris dans sa *signification thermodynamique*.

§ 84. Le théorème de Nernst

1. En 1906, Nernst (1864-1941) découvrit empiriquement une nouvelle loi fondamentale de la thermodynamique qui reçut le nom de *théorème de Nernst.* Comme ce théorème ne peut être déduit par un raisonnement logique des principes de la thermodynamique, on l'appelle parfois *troisième principe de la thermodynamique.* Nous omettrons de donner la formulation initiale du théorème due à Nernst car elle ne présente qu'un intérêt historique. L'énoncé généralisé de ce théorème dû à Planck est le suivant.

Le théorème de Nernst se laisse ramener à deux assertions. Selon la première, *l'entropie tend vers une limite finie quand la température s'approche du zéro absolu.* On peut donc parler de l'*entropie d'un corps au zéro absolu de température.* En reprenant la définition thermodynamique de l'entropie

$$S-S_0=\int_{T_0}^{T}\frac{\delta Q}{T}, \tag{84.1}$$

on se rend compte que l'assertion ci-dessus n'a rien de banal.

(Rappelons que l'intégrale est prise le long d'un chemin arbitraire faisant passer le système de manière quasi statique de l'état initial à l'état final.) Puisque la température figure au dénominateur, on ne peut savoir si pour $T\to 0$ l'intégrale sera ou ne sera pas convergente. Tout dépend de la variation de δQ à proximité du zéro absolu. La première assertion du théorème de Nernst est que l'*intégrale a une limite finie.*

La seconde assertion du théorème de Nernst est qu'*au zéro absolu toutes les transformations faisant passer le système d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre évoluent sans variation d'entropie.* Il résulte de cette assertion que la limite vers laquelle tend l'intégrale (84.1) pour $T\to 0$ ne dépend pas de l'état final du système.

On peut donc formuler comme suit le théorème de Nernst. *A l'approche du zéro absolu l'accroissement de l'entropie $S - S_0$ tend vers une limite finie et bien déterminée ne dépendant aucunement des valeurs des paramètres caractérisant l'état du système* (par exemple du volume, de la pression, de l'état d'agrégation, etc.).

Le théorème de Nernst ne concerne que les états d'équilibre thermodynamique du système ; il ne s'applique pas aux états hors d'équilibre ou métastables du système. On peut citer par exemple les corps solides amorphes (les verres notamment) qui sont des systèmes thermodynamiquement hors d'équilibre. Ces systèmes évoluent très lentement (pendant des années, des dizaines ou des centaines d'années) vers des états d'équilibre thermodynamique (l'état cristallin par exemple). En ce sens ces corps sont dans un état métastable. Lorsqu'on dit que le théorème de Nernst ne s'applique pas à ces

corps, on sous-entend qu'ils sont contenus dans un thermostat refroidi au zéro absolu et que l'équilibre thermique a été atteint. En toute rigueur on ne peut pas appliquer aux états hors d'équilibre, y compris aux états métastables, la notion de température. C'est le thermostat et non le corps qu'il renferme qui se trouve au zéro absolu. En entendant la température dans son sens strictement thermodynamique il devient inutile de parler d'états hors d'équilibre ou métastables dans l'énoncé du théorème de Nernst.

Si on *convient* de poser égale à zéro l'entropie de tout système se trouvant en état d'équilibre au zéro absolu, la définition de l'entropie devient parfaitement univoque. L'entropie ainsi définie est dite *entropie absolue*. Le théorème de Nernst pourrait s'énoncer comme suit : *A l'approche du zéro absolu l'entropie absolue d'un système tend également vers zéro, quelles que soient les valeurs que prennent les paramètres caractérisant l'état du système.* On doit cependant remarquer qu'en dépit d'une opinion largement répandue, un tel choix de la valeur de la constante additive à l'entropie n'est que *pure convention.* De par son essence même l'entropie est toujours définie à une costante additive près. Le contenu réel du théorème de Nernst n'est nullement lié au choix de cette constante et se résume en deux assertions que nous avons énoncées plus haut.

2. Le zéro absolu étant inaccessible, on ne peut juger de la justesse du théorème de Nernst qu'en se fondant sur le comportement des substances à proximité du zéro absolu de température. Examinons quelques conséquences du théorème de Nernst qui le justifient.

D'après la première assertion du théorème, à l'approche du zéro absolu les capacités calorifiques C_P et C_V de tous les corps doivent tendre vers zéro. Supposons par exemple que la pression est maintenue constante. On a alors $\delta Q = C_P\,(T')\,dT'$. Le théorème de Nernst implique que l'intégrale

$$\int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T \frac{C_P(T')}{T'}\,dT'$$

ait une limite finie. Or cela ne peut se faire que si pour $T = 0$, $C_P = 0$. S'il n'en était pas ainsi, on pourrait trouver un intervalle de température $0 \leqslant T' \leqslant T$, où C_P serait différent de zéro et donc de même signe. Soit C la valeur minimale du module de la grandeur C_P dans cet intervalle de température. Alors l'intégrale ci-dessus ne saurait être plus petite en module que l'intégrale

$$\int_0^T \frac{C}{T'}\,dT' = C\int_0^T \frac{dT'}{T'},$$

qui diverge suivant une loi logarithmique. L'intégrale initiale $\int \frac{C_P}{T'}\,dT'$ devrait donc être divergente ; or cela est en contradiction

avec le théorème de Nernst, ce qui démontre notre assertion au sujet de C_P. On démontre de même que la capacité calorifique C_V doit se comporter de la même façon.

Les conséquences du théorème que nous venons de présenter démontrent que les capacités calorifiques des substances doivent nécessairement dépendre de la température. La théorie classique de la capacité calorifique implique au contraire que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température (cf. §§ 66 et 68). *Le théorème de Nernst ne peut donc être interprété dans le sens de la physique classique.*

3. Considérons maintenant les conséquences de la deuxième assertion du théorème de Nernst. Nous utiliserons pour cela les relations de la thermodynamique

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Il résulte du théorème de Nernst qu'au zéro absolu les premiers membres de ces relations doivent s'annuler. Les seconds membres doivent donc être nuls, ce qui entraîne

$$\begin{aligned}&\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\to 0,\\&\frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\to 0.\end{aligned}\qquad (84.2)$$

Or ces résultats signifient qu'*à l'approche du zéro absolu le coefficient de dilatation thermique et le coefficient de température de la pression de tous les corps doivent tendre vers zéro.*

Or il découle de l'équation de Clapeyron que les deux coefficients (84.2) doivent rester constants jusqu'au zéro absolu, ce qui est en contradiction avec le théorème de Nernst. On en conclut qu'aux très basses températures l'équation de Clapeyron cesse d'être valable même si les forces d'interaction entre les molécules de gaz sont infiniment petites. La seconde formule (84.2) montre qu'à proximité du zéro absolu la pression du gaz ne dépend pratiquement plus de la température, n'étant fonction que de la densité. On dit alors que le *gaz se trouve dans un état de dégénérescence* et le gaz est dit *dégénéré.* Un exemple de gaz dégénéré est le gaz des électrons libres dans les métaux aux températures ordinaires (cf. § 71). La statistique de Boltzmann ne s'applique pas aux gaz dégénérés. Le comportement de ces gaz est régi par la statistique de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein suivant que le gaz est composé de fermions ou de bosons.

L'énergie interne d'un gaz dégénéré ne dépend pratiquement pas de la température et ne dépend que de sa densité. En effet, selon la thermodynamique

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P.$$

Les grandeurs T et $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ tendent vers zéro lorsque $T \to 0$. La pression P des gaz dégénérés est pratiquement indépendante de la température. Il s'ensuit que la dérivée $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ et l'énergie interne U ne dépendent plus que de la densité. C'est pour cela que le gaz électronique ne contribue pratiquement pas à la capacité calorifique des métaux à la température ordinaire.

4. Pour donner une explication du théorème de Nernst on aura recours à l'interprétation probabiliste de l'entropie selon la formule de Boltzmann (80.5). Il s'agit de calculer le poids statistique de l'état du système au zéro absolu. L'approche classique ne saurait convenir puisqu'elle conduirait sûrement à une contradiction avec le théorème de Nernst, vu que la mécanique classique admet même au zéro absolu une suite continue d'états dynamiques du système. Il faut donc utiliser l'approche quantique. Convenons d'entendre par état quantique l'état du système tout entier que nous supposerons être un système fermé. Au zéro absolu l'énergie du système est minimale. Le nombre d'états quantiques réalisables du système est alors égal soit à l'unité si le niveau d'énergie minimale n'est pas dégénéré, soit à un nombre entier égal à la multiplicité de la dégénérescence si ce niveau est dégénéré. Comme le poids statistique du système est égal au nombre d'états, la formule (80.5) conduit à une *valeur finie* de l'entropie. Ainsi se trouve expliquée la première assertion du théorème de Nernst. Passons à la deuxième partie de ce théorème. Lorsque les paramètres extérieurs varient (volume ou pression du système par exemple), l'état quantique du système et l'énergie correspondant à cet état se modifient. Les niveaux multiples peuvent éclater complètement ou partiellement en donnant des niveaux simples, tandis que plusieurs niveaux simples peuvent former un niveau multiple. Néanmoins le *nombre total de niveaux simples reste constant.* Au zéro absolu tout système se trouvant en équilibre thermodynamique occupe toujours le niveau d'énergie le plus bas, tous les autres niveaux lui étant interdits. Si la multiplicité de ce niveau ne change pas lorsqu'on fait varier les paramètres extérieurs, le poids statistique du système et par suite son entropie restent inchangés, comme le veut la deuxième partie du théorème de Nernst. Si la multiplicité du niveau zéro vient à changer, on observera une certaine variation d'entropie qui est cependant tellement petite qu'on peut la négliger. Par exemple, si à la place d'un niveau simple apparaît un niveau double, le poids statistique augmente de deux fois, tandis que l'accroissement de l'entropie est $\Delta S = k \ln 2$. Cet accroissement est négligeable vu la très faible valeur de la constante de Boltzmann. Même si la multiplicité du niveau zéro avait varié de 10^{20} fois, la variation correspondante de l'entropie n'aurait été que $\Delta S = 20k \ln 10 \approx 46k$; c'est une quantité tout aussi négligeable.

Lorsque la température augmente, le système commence à occuper les niveaux de plus grande énergie, le poids statistique de l'état macroscopique augmente fortement et l'entropie commence à croître

PROBLÈME

Trouver les poids statistiques d'un gaz de fermions et d'un gaz de bosons au zéro absolu. Montrer que ces gaz vérifient le théorème de Nernst.

Solution. La température $T = 0$. Pour un gaz de fermions il existe un niveau d'énergie (d'indice $i = n$) jouissant des propriétés suivantes. Les niveaux d'énergie d'indices $i < n$ sont tous occupés, tandis que les niveaux d'indices $i > n$ sont tous libres. Le niveau d'indice $i = n$ est occupé partiellement (ou complètement dans certains cas particuliers). Pour les niveaux occupés $N_i = Z_i$ et pour les niveaux vacants $N_i = 0$. Dans les deux cas tous les facteurs du produit (82.3) sont égaux à l'unité, à l'exception du n-ième. Ce dernier est différent de l'unité si le niveau correspondant est occupé en partie. On écrira donc

$$G_{F\text{-}D} = \frac{Z_n!}{N_n!\,(Z_n - N_n)!}. \tag{84.3}$$

On trouve de même pour un gaz de bosons

$$G_{B\text{-}E} = \frac{(Z_1 + N - 1)!}{N!\,(Z_1 - 1)!}. \tag{84.4}$$

Si le volume du gaz vient à varier, les énergies des niveaux varient, mais les nombres Z_1, Z_n, N_n, ainsi que le nombre total N de particules restent constants. Par suite les poids statistiques et les entropies de ces gaz restent constants. On arrive à la même conclusion en se fondant directement sur les formules (82.3) et (82.4). Le gaz quantique de Boltzmann satisfait aussi au théorème de Nernst (le gaz classique ne le vérifie pas). Cette remarque présente un caractère formel puisqu'au zéro absolu la statistique de Boltzmann ne s'applique pas.

§ 85. Théorie quantique des capacités calorifiques d'Einstein

1. En principe la théorie quantique parvient à écarter les difficultés que rencontre la théorie classique dans l'interprétation de la capacité calorifique des corps. Au § 69 nous avons donné un exposé qualitatif de cette question, il s'agit maintenant de son étude quantitative. Assimilons le corps à un système de N molécules dont les interactions mutuelles sont faibles et appliquons à ce système la loi de distribution de Boltzmann (81.13) en supposant que les niveaux d'énergie sont discrets. A l'état d'équilibre thermodynamique l'énergie moyenne rapportée à une molécule est donnée par

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum N_i \varepsilon_i.$$

Compte tenu de la formule (81.13) et de la condition de normalisation $\Sigma N_i = N_0 \Sigma g_i e^{-\alpha\varepsilon_i} = N$, on a

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\alpha\varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i}},$$

ou

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\alpha} = -\frac{d}{d\alpha}(\ln Z) \qquad (85.1)$$

avec

$$Z = \sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i} = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \qquad (85.2)$$

L'expression (85.2) s'appelle *somme statistique* ou *somme d'états*; elle joue un rôle important en statistique.

2. Considérons à titre d'exemple un système d'oscillateurs harmoniques unidimensionnels dont les niveaux d'énergies sont simples (cf. § 69):

$$\varepsilon_i = (i + {}^1/_2)\, h\nu. \qquad (85.3)$$

La somme d'états est

$$Z = e^{-\alpha\frac{h\nu}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\alpha h\nu} = \frac{e^{-\frac{\alpha h\nu}{2}}}{1 - e^{-\alpha h\nu}},$$

et l'énergie moyenne de chaque oscillateur est

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{d}{d\alpha}(\ln Z) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad (85.4)$$

Dans le dernier terme nous avons remplacé α par $1/(kT)$.

Le terme $h\nu/2$ est l'*énergie au point zéro* de l'oscillateur harmonique. Elle ne dépend pas de la température et n'a aucun rapport avec le mouvement thermique. En théorie des capacités calorifiques on peut négliger cette énergie, ce qui conduit à

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad (85.5)$$

Cette formule fut établie en 1900 par Planck au cours de ses recherches sur l'émission thermique des corps. Dans le cas des températures élevées $h\nu \ll kT$ et $e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$. Dans cette approximation (85.5) se ramène à la formule classique

$$\bar{\varepsilon} = kT. \qquad (85.6)$$

Ce résultat est évident puisque pour $kT \gg h\nu$ le nombre de niveaux excités est très grand et leur caractère discret s'estompe.

3. Einstein prit la formule (85.5) pour fondement de sa théorie quantique de la capacité calorifique des corps solides. Il utilisa le même modèle de corps solide que celui adopté en théorie classique. Les atomes du réseau cristallin y sont assimilés à des oscillateurs harmoniques à trois degrés de liberté exécutant des vibrations thermiques de même fréquence ν autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie moyenne de vibration thermique est égale à $\bar{\varepsilon}$ par degré de liberté et à $3\bar{\varepsilon}$ par atome. L'énergie interne par mole est

$$U = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \qquad (85.7)$$

où N est le nombre d'Avogadro. On en tire la chaleur massique atomique du réseau cristallin des corps solides:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} e^{\frac{h\nu}{kT}}. \qquad (85.8)$$

C'est la *formule d'Einstein* qui à haute température où $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ se ramène à la formule classique

$$C_V = 3R.$$

Aux basses températures où $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ on peut rejeter au dénominateur l'unité

$$C_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \qquad (85.9)$$

Pour $T \to 0$ les expressions (85.8) et (85.9) tendent vers zéro conformément au théorème de Nernst.

4. Notons que l'accord entre théorie et expérience n'est que qualitatif. Selon les formules (85.8) et (85.9) pour $T \to 0$, C_V tend vers zéro trop rapidement suivant une loi presque exponentielle, tandis que l'expérience montre que C_V décroît plus lentement suivant une loi de puissance. Aux autres températures la formule d'Einstein ne cadre avec l'expérience que qualitativement. Les écarts observés sont liés non pas aux déficiences de la théorie quantique, mais à un calcul trop simplifié fondé sur l'hypothèse que tous les oscillateurs harmoniques vibrent à une même fréquence. En réalité tout réseau cristallin se présente comme un système de particules intimement liées par leurs interactions mutuelles. Les petites oscillations d'un tel système résultent de la superposition d'un grand nombre d'oscillations harmoniques de fréquences différentes. Le nombre de ces fréquences est grand, comparable au

nombre de degrés de liberté du système. Dans les calculs des capacités calorifiques on peut considérer les corps comme des systèmes d'oscillateurs harmoniques ayant des fréquences différentes. Le problème se ramène alors au calcul de ces fréquences, ou comme on dit au calcul du *spectre de fréquences*. Einstein lui-même en fit la remarque.

Le problème du spectre de fréquences du réseau cristallin d'un corps solide fit l'objet de recherches de Debye (1884-1966), de Born (1882-1970) et de Karman (1881-1963). Born et Karman traitèrent ce problème du point de vue atomistique, ce qui rendit le problème fort ardu. Debye simplifia grandement le problème. *Aux basses températures la capacité calorifique est surtout déterminée par les vibrations de basses fréquences auxquelles correspondent de petits quanta d'énergie*. Aux basses températures ne sont pratiquement excitées que les vibrations thermiques de basses fréquences. Les vibrations de fréquences élevées, donc de grands quanta d'énergie, n'y sont pas excitées. Or le spectre des petites fréquences des vibrations thermiques d'un corps solide peut être calculé avec une précision suffisante par les méthodes de la *mécanique des milieux continus*, négligeant la structure atomique. Ces calculs sont relativement simples et Debye bâtit une théorie simple de la capacité calorifique des corps solides, dont les résultats cadrent bien avec l'expérience pour les basses températures. Selon cette théorie, *au voisinage du zéro absolu, la capacité calorifique du réseau cristallin d'un corps solide est proportionnelle au cube de la température absolue*. C'est la *loi des cubes de Debye*. La place nous manque pour développer plus en détail cette question.

Il va de soi que la théorie d'Einstein s'applique également à la *capacité calorifique oscillatoire* des gaz bi et polyatomiques. On peut établir sur les mêmes bases une théorie de la *capacité calorifique rotatoire*. Les calculs y sont plus ardus du fait d'une structure plus compliquée du spectre énergétique.

5. Outre le réseau cristallin constitué par les ions, les métaux comportent des *électrons libres*. Dans le modèle le plus simple on assimile les électrons libres à un *gaz électronique parfait*. On peut le faire pour la raison que les forces d'attraction électriques qu'exercent les ions à charges positives sur les électrons, sont en moyenne compensées par les forces de répulsion s'exerçant entre les électrons. Ainsi dans ce modèle le gaz électronique ne possède que de l'énergie cinétique et on peut donc lui appliquer l'équation de la théorie cinétique des gaz (59.8):

$$PV = 2/3\ E. \qquad (85.10)$$

Nous avons mentionné au § 69 que les électrons ne contribuent pratiquement pas à la capacité calorifique et nous en avons donné au § 84 une explication formelle à l'aide du théorème de Nernst.

Donnons maintenant une explication statistique de ce fait. Les températures de dégénérescence de tous les métaux atteignent plusieurs dizaines de milliers de degrés (cf. § 71); par suite le gaz électronique des métaux est toujours dégénéré. Au zéro absolu la distribution des électrons parmi les états quantiques est représentée par un rectangle (cf. fig. 73, *b*). Les électrons exécutent d'intenses mouvements quantifiés, mais ne participent pas du tout à l'agitation thermique. L'énergie E des mouvements quantifiés et la pression P du gaz ne dépendent que de la concentration des électrons. Ceci reste valable même aux températures différentes de zéro, car la majorité des électrons présentent une distribution analogue à celle représentée sur la figure 73, *a*. Par conséquent ces électrons ne participent pas aux mouvements thermiques et n'apportent aucune contribution à la capacité calorifique du métal. La courbe de distribution en forme de « rectangle » n'est perturbée qu'à l'intérieur d'une bande étroite d'énergie se trouvant à proximité de la frontière $\varepsilon = \mu$. L'épaisseur de cette bande d'énergie est de l'ordre de l'énergie de l'agitation thermique kT. Seuls ces électrons périphériques participent à l'agitation thermique et apportent leur contribution à l'énergie E et à la pression P; cette contribution dépend de la température. Ce sont ces électrons qui déterminent l'existence de la capacité calorifique du gaz électronique. Cette contribution est petite car le nombre des électrons périphériques est petit. Les calculs montrent que *la capacité calorifique du gaz électronique est proportionnelle à la température*

$$c_{\text{él}} = \gamma T,$$

où $\gamma = \text{const.}$

On démontre de même que la capacité calorifique d'un gaz de bosons dégénéré est petite et tend vers zéro pour $T \to 0$. Dans le cas d'un gaz de bosons, à $T = 0$ toutes les particules se concentrent sur le niveau le plus bas d'énergie nulle. Par suite pour $T = 0$ l'énergie cinétique et la pression P du gaz de bosons deviennent nulles.

CHAPITRE VII

EFFETS DE TRANSPOR⁻ DANS LES GAZ

§ 86. Longueur de libre parcours moyen

1. La vitesse moyenne de l'agitation thermique des molécules de gaz est donnée par la formule (73.6). A la température ordinaire cette vitesse est du même ordre que la vitesse d'une balle de fusil. Par exemple à 0 °C, la vitesse moyenne $\bar{v}$ des molécules d'hydrogène, d'azote et d'oxygène est égale respectivement à 1700 m/s, 455 m/s, 425 m/s. Tout au début du développement de la théorie cinétique certains physiciens estimaient que des vitesses aussi grandes ne pouvaient être réelles. Ils avançaient que si les vitesses des molécules étaient aussi grandes, l'odeur d'une substance odorante devrait se propager presque instantanément dans tout local. En fait s'il n'y a pas de courants de convection de l'air, l'odeur se propage très lentement (minutes ou heures). La propagation des odeurs s'effectue par le *processus de diffusion* qui est un processus lent.

Pour faire la démonstration de la lenteur du processus de diffusion des gaz on utilise le dispositif suivant. On prend un tube de verre surmonté d'une grille. Le long de l'axe du tube on place une tige de verre le long de laquelle sont disposées à intervalle ségaux 10 bandes de papier filtre imbibées de phénolphtaléine. On place sur la grille un tampon d'ouate imbibé d'hydroxyde d'ammonium. L'ammoniac qui s'en dégage diffuse vers le bas. On observe les progrès de la diffusion par le rougissement du papier filtre. Au bout de 1-2 minutes le premier papier filtre commence à rougir, le papier filtre inférieur rougit au bout d'une vingtaine de minutes. L'ammoniac étant plus léger que l'air, il ne progresse vers le bas du tube que par diffusion. Le tube de verre ne sert qu'à éliminer les courants d'air.

La diffusion dans les liquides est beaucoup plus lente, quoique les vitesses d'agitation thermique y sont aussi grandes que dans les gaz ou les corps solides. Prenons un tube de verre de petit diamètre et de grande longueur, remplissons-le d'eau distillée et déposons au fond (à l'aide d'un tube spécial) des cristaux de sulfate de cuivre; ceux-ci commenceront à se dissoudre et à diffuser à travers l'eau. On ne le décèlera à l'œil qu'au bout de plusieurs jours. Pour obtenir une solution homogène dans tout le tube on devra attendre plusieurs mois. Dans les corps solides la diffusion est encore plus lente et on doit faire appel à des méthodes spéciales pour la déceler.

L'égalisation des températures entre différentes parties d'un gaz irrégulièrement échauffé par conductibilité thermique ou l'égalisation des vitesses du mouvement macroscopique d'un gaz par les forces de frottement interne sont des processus tout aussi lents que la diffusion.

2. Clausius expliquait la lenteur de la diffusion et des effets semblables par les *chocs entre les molécules.* Les molécules gazeuses entrent en collision avec d'autres molécules et ne se meuvent donc librement qu'entre les chocs consécutifs. Lors des chocs les vitesses des molécules varient brusquement en module, en direction et en sens et leurs trajectoires, au lieu d'être rectilignes, sont toutes en zigzag. Les molécules vont et viennent dans tous les sens d'une manière désordonnée et leur progression en avant est relativement lente. Pour décrire quantitativement ce comportement des molécules, Clausius introduisit la notion de *longueur de libre parcours moyen* qui est la distance moyenne que parcourt une molécule entre deux chocs successifs.

Pour calculer la longueur de libre parcours moyen nous utiliserons le *modèle des billes rigides.* Entre les chocs les molécules-billes se meuvent par inertie de manière rectiligne et uniforme. Lors des chocs apparaissent d'intenses forces de répulsion qui font varier les vitesses des billes en module et en direction. Il tombe sous le sens qu'un modèle aussi grossier ne reflète qu'en partie le détail des effets qui se manifestent pendant les chocs: les molécules peuvent se scinder en atomes et se reformer, les atomes peuvent s'ioniser, passer à des états excités, etc. Nous ne tiendrons compte d'aucun de ces effets. Le modèle des billes rigides ne permet de décrire d'une façon approximativement correcte que les *processus de diffusion* des molécules faisant varier leurs vitesses et leurs directions de mouvement à la suite de leurs chocs mutuels ou avec les parois du vase contenant le gaz.

Pour simplifier les calculs nous supposerons qu'une seule molécule est en mouvement avec la vitesse v, toutes les autres étant immobiles. Notons A la molécule mobile. Imaginons qu'on associe à la molécule A une sphère rigide S, concentrique et d'un rayon double de celui de la molécule; appelons-la *sphère de protection* de la molécule A. A l'instant du choc la distance entre les centres des molécules est égale au diamètre d d'une molécule et par conséquent le centre de la molécule immobile avec laquelle est entrée en collision la molécule A se trouve sur la surface de la sphère de protection de celle-ci. Le centre de la molécule immobile ne peut évidemment pénétrer à l'intérieur de cette sphère. Entre deux chocs consécutifs de la molécule A sa sphère de protection décrit un cylindre dont la longueur correspond au libre parcours de la molécule A. La surface que décrit au cours du temps la sphère de protection se compose donc de cylindres (fig. 75). Pour simplifier nous dirons que cette surface a la forme d'un cylindre brisé. Si le centre d'une autre molécule se trouve à l'intérieur ou sur la surface latérale de ce cylindre, elle entrera en collision avec la molécule A. Dans le cas contraire, elles n'entreront pas en collision. Notons V le volume du cylindre brisé que décrit la sphère S dans l'unité de

temps. Le nombre moyen z de collisions par unité de temps de la molécule mobile A avec les autres molécules est égal au nombre moyen de molécules fixes se trouvant dans le volume V : $z = Vn$, où n est le nombre de molécules dans l'unité de volume. En supposant que la longueur de libre parcours moyen λ est très grande par rapport au diamètre $2d$ de la sphère de protection, on peut négliger les parties du volume V du cylindre brisé revenant aux cassures, autrement dit on calculera le volume V comme si le cylindre était droit et d'une hauteur égale à la vitesse v de la molécule. Dans cette approximation $V = \sigma v$, où $\sigma = \pi d^2$ est l'aire de la section droite du cylindre. Ainsi

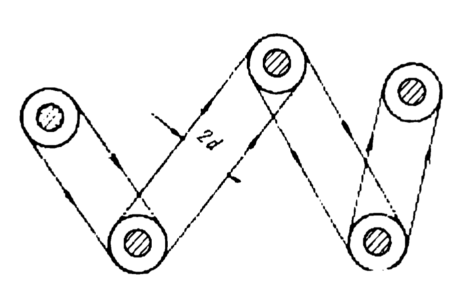


Fig. 75

$$z = n\sigma v. \tag{86.1}$$

Le chemin que parcourt la molécule A dans l'unité de temps est égal à v. En le divisant par le nombre moyen z des chocs on trouve la longueur de libre parcours moyen de la molécule:

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}. \tag{86.2}$$

Les raisonnements que nous avons utilisés pour établir les formules (86.1) et (86.2) montrent qu'on pourrait tout aussi bien considérer comme ponctuelles toutes les molécules avec lesquelles entre en collision la molécule A dont le rayon serait double. La molécule A serait donc remplacée par sa sphère de protection, ce qui constitue un artifice de calcul destiné à tenir compte des dimensions finies des molécules que rencontre sur son chemin la molécule A. Nous utiliserons cet artifice de calcul au paragraphe suivant où nous introduirons la notion de section efficace.

Les formules (86.1) et (86.2) ne sont pas exactes puisqu'elles se fondent sur l'hypothèse qu'une seule molécule est en mouvement, toutes les autres molécules étant immobiles. Maxwell développa un calcul rigoureux tenant compte de la distribution maxwellienne des vitesses des molécules et arriva aux résultats suivants:

$$z = \sqrt{2}\, n\sigma\bar{v} = 1{,}41 n\sigma\bar{v}, \tag{86.3}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} = \frac{0{,}707}{n\sigma}. \tag{86.4}$$

Ces formules ne se distinguent des formules approchées (86.1) et (86.2) que par des facteurs numériques peu différents de l'unité. Or ces facteurs n'ont guère d'importance dans les calculs dont la précision est de même ordre. C'est le cas de la théorie des *effets de transport* — *diffusion*, *frottement interne* et *conductibilité thermique*, que nous exposons ci-après. La théorie exacte de ces effets étant très compliquée, on fait appel à des calculs approchés, souvent peu précis. Dans ces calculs on peut négliger des facteurs numériques tels que $\sqrt{2}$ et $1/\sqrt{2}$. Les formules simples (86.1) et (86.2) donnent des résultats corrects quant à l'ordre de grandeur et surtout expriment correctement la dépendance du nombre de collisions et de la longueur de libre parcours avec la concentration et la taille des molécules.

3. Maxwell lui-même établit les formules (86.3) et (86.4) au prix de calculs fort laborieux. Or on peut les déduire des formules (86.1) et (86.2) à l'aide d'un raisonnement simple n'impliquant presque pas de calculs, et ce qui importe surtout, justifiant bien l'apparition du facteur $\sqrt{2}$.

Lorsqu'on étudie les processus de collision des molécules, ce qui importe ce n'est pas la vitesse absolue de la molécule A considérée, mais sa vitesse *par rapport à la molécule avec laquelle elle entre en collision*. Considérons un groupe de molécules qui se meuvent par rapport à la molécule A avec une même vitesse relative $v_{i\ \mathrm{rel}}$. Soit n_i le nombre de ces molécules dans l'unité de volume. Le nombre z_i de chocs de la molécule A avec les molécules du groupe considéré dans l'unité de temps est donné par (86.1): $z_i = n_i \sigma v_{i\ \mathrm{rel}}$. Le nombre total des chocs de la molécule A avec toutes les autres molécules s'obtient en formant la somme de cette expression étendue à tous les groupes de vitesses, donc à toutes les valeurs de l'indice i:

$$z = \sum_i n_i \sigma v_{i\ \mathrm{rel}}.$$

En introduisant la vitesse relative moyenne

$$\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \frac{1}{n} \sum n_i v_{i\ \mathrm{rel}}$$

on obtient

$$z = n\sigma \bar{v}_{\mathrm{rel}}, \tag{86.5}$$

et par suite

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_{\mathrm{rel}}} \frac{1}{n\sigma}. \tag{86.6}$$

On a ramené le problème au calcul de la vitesse relative moyenne $\bar{v}_{\mathrm{rel}}$ d'une molécule par rapport à toutes les autres molécules du gaz.

4. Pour résoudre plus facilement ce dernier problème donnons une nouvelle interprétation de la loi de distribution des vitesses. Dans l'interprétation que nous en avons donné *la loi de Maxwell donnait la distribution des vitesses de toutes les molécules de gaz à un même instant*. Or on peut l'interpréter comme *la loi de distribution des vitesses d'une seule et même molécule* (la molécule A par exemple) à des instants différents. Nous ferons appel à l'interprétation suivante de cette loi. Soient $\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \ldots, \boldsymbol{v}_N$ les vitesses de la molécule A aussitôt après ses collisions successives. Si le nombre N tend vers l'infini, les vitesses vérifient

la loi de distribution de Maxwell. Ce résultat découle de l'équivalence de toutes les molécules et du caractère chaotique du mouvement thermique. Lors des chocs la molécule A est soumise à l'action de forces chaotiquement variables F_1, F_2, ... Ce sont ces forces qui font apparaître une distribution maxwellienne des vitesses de la molécule A aux instants considérés. On entend par $v_1, v_2, \ldots, v_N$ des vitesses rapportées à un référentiel dans lequel le gaz est au repos. Introduisons maintenant les vitesses de la molécule A rapportées aux autres molécules, qu'elle possédait entre les chocs successifs. Notons $v_{1\,\mathrm{rel}}$ la vitesse qu'avait la molécule A après le premier choc *par rapport à la molécule avec laquelle se produisit le choc*, $v_{2\,\mathrm{rel}}$ la vitesse relative de la molécule A *rapportée à la vitesse de la molécule partenaire du second choc*, et ainsi de suite. Nous savons que lorsqu'on étudie le mouvement relatif de deux particules on peut poser que l'une d'elles est immobile. Le mouvement relatif de la seconde particule (la molécule A par exemple) se laisse décrire formellement par l'équation de Newton, comme si le référentiel était fixe. Les forces F_1, F_2, ... restent les mêmes, mais la masse de la particule A doit être remplacée par la masse réduite. Si les molécules sont identiques ($m_1 = m_2 = m$), la masse réduite est égale à $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2}$. Ainsi lorsqu'on considère un mouvement relatif, tout se passe comme si la masse de la molécule avait diminué de deux fois. Comme les forces F_1, F_2, ... et les instants de leurs actions sont restés les mêmes, les accélérations relatives de la molécule A seront à ces instants deux fois plus grandes que les accélérations dans un référentiel fixe. Il en résulte que *la distribution des vitesses relatives des molécules doit être maxwellienne*. Mais comme la masse effective de la molécule dans un mouvement relatif est deux fois plus petite que m, toutes les vitesses moyennes sont $\sqrt{2}$ fois plus grandes que les vitesses absolues correspondantes. En particulier $\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \sqrt{2}\,\bar{v}$ et les formules (86.5) et (86.6) se ramènent aux formules (86.3) et (86.4).

5. Considérons maintenant le cas plus important où les molécules entrant en collision sont d'espèces différentes. Une molécule de l'espèce 1 de masse m_1 et de rayon r_1 se meut dans un milieu constitué de molécules d'espèce 2 de masses m_2, de rayons r_2 et de concentration n_2. Si les molécules de l'espèce 2 étaient immobiles, les formules (86.1) et (86.2) auraient été applicables à ce cas, à condition d'y remplacer z par $\bar{z}_{12}$, n par n_2, v par $\bar{v}_1$ et σ par $\sigma_{12} = \pi (r_1 + r_2)^2$. La sphère de protection de la molécule 1 est une sphère concentrique de rayon $d = r_1 + r_2$. Tenons compte maintenant de la distribution des vitesses à l'aide des formules (86.5) et (86.6). Conformément aux considérations développées ci-dessus, la vitesse relative moyenne $\bar{v}_{\mathrm{rel}}$ et la vitesse moyenne ${}_1\bar{v}$ de la molécule 1 sont inversement proportionnelles à $\sqrt{\mu}$ et à $\sqrt{m_1}$, c'est-à-dire

$$\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \bar{v}_1 \sqrt{\frac{m_1}{\mu}} = {}_1\bar{v} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}}.$$

En remarquant que $m_1 \overline{v_1^2} = m_2 \overline{v_2^2}$, cette formule se laisse écrire sous une forme plus symétrique

$$\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}. \tag{86.7}$$

Le nombre moyen de chocs $\bar{z}_{12}$ entre la molécule 1 et les molécules 2 est égal par unité de temps à

$$\bar{z}_{12} = n_2 \sigma_{12} \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2} \tag{86.8}$$

La longueur de libre parcours moyen de la molécule de l'espèce 1 est:

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_2\sigma_{12}\sqrt{1+\left(\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1}\right)^2}} = \frac{1}{n_2\sigma_{12}\sqrt{1+\frac{m_1}{m_2}}}. \qquad (86.9)$$

Pour $m_1 = m_2$ on retrouve les formules (86.3) et (86.4).

6. Considérons encore le cas d'un mélange de deux gaz différents. Notons r_1 et r_2 les rayons de leurs molécules, n_1 et n_2 leurs concentrations. Une molécule qui se déplace au sein de ce milieu gazeux peut entrer en collision aussi bien avec des molécules de son espèce qu'avec des molécules d'une espèce différente. On doit attacher à cette molécule deux sphères de protection correspondant aux deux espèces de molécules qu'elle peut trouver sur son chemin. On introduit ainsi quatre grandeurs:

$$\sigma_{11} = \pi(2r_1)^2 = 4\pi r_1^2, \quad \sigma_{12} = \sigma_{21} = \pi(r_1+r_2)^2, \quad \sigma_{22} = \pi(2r_2)^2 = 4\pi r_2^2.$$

Par unité de temps, les nombres de collisions d'une molécule du premier gaz et d'une molécule du second gaz sont donnés respectivement par

$$z_1 = (n_1\sigma_{11} + n_2\sigma_{12})\,\bar{v}_1, \quad z_2 = (n_1\sigma_{21} + n_2\sigma_{22})\,\bar{v}_2, \qquad (86.10)$$

(sans tenir compte de la loi de distribution des vitesses de Maxwell). Les longueurs de libre parcours moyen des molécules sont

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_1\sigma_{11} + n_2\sigma_{12}}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{n_1\sigma_{21} + n_2\sigma_{22}}. \qquad (86.11)$$

PROBLÈMES

1. Soit un milieu gazeux constitué par des molécules de masses m_1 et m_2 dont les concentrations sont respectivement n_1 et n_2. Etablir les formules des longueurs de libre parcours moyen des molécules de chaque gaz, tenant compte de la loi de distribution des vitesses de Maxwell.

Réponse.

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_1\sigma_{11}\sqrt{2} + n_2\sigma_{12}\sqrt{1+\frac{m_1}{m_2}}},$$
$$\lambda_2 = \frac{1}{n_1\sigma_{21}\sqrt{1+\frac{m_2}{m_1}} + n_2\sigma_{22}\sqrt{2}}. \qquad (86.12)$$

2. Pour faire le calcul approché de la longueur de libre parcours moyen d'une molécule, Clausius supposa que toutes les molécules gazeuses se meuvent avec des vitesses de même module et dont les directions sont réparties dans l'espace de façon isotrope. Etablir la formule de λ.

Solution. Calculons la vitesse moyenne des molécules rapportée à la vitesse de l'une d'elles (la molécule de droite par exemple). La vitesse relative d'une molécule dont la direction de mouvement fait un angle ϑ avec la vitesse v_1

de la première molécule est donnée par l'expression

$$v_{\text{rel}} = 2v \sin \frac{\vartheta}{2}$$

(fig. 76). Le nombre de molécules dont les vitesses font avec la direction de v_1 des angles compris entre ϑ et $\vartheta + d\vartheta$ est donné par la formule (75.4). On en tire

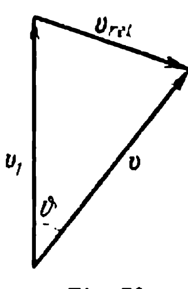


Fig. 76

$$\bar{v}_{\text{rel}} = v \int_0^{\pi} \sin \frac{\vartheta}{2} \sin \vartheta \, d\vartheta = \frac{4}{3} v.$$

En appliquant la formule (86.6) on obtient

$$\lambda = \frac{3}{4} \frac{1}{n\sigma}. \quad (86.13)$$

3. Trouver l'expression donnant par unité de temps le nombre total moyen ν de chocs se produisant entre les molécules dans l'unité de volume d'un gaz.

Solution. Le nombre de collisions que subit une molécule donnée avec toutes les autres est donné par (86.5). Comme il s'agit de n molécules, on doit multiplier la formule (86.5) par n, puis diviser le résultat par deux, puisque chaque molécule figure dans le calcul deux fois, une fois comme active (projectile) et une autre fois comme passive (cible). On obtient ainsi

$$\nu = \frac{zn}{2} = \frac{1}{2} n^2 \sigma \bar{v}_{\text{rel}} = \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \sigma \bar{v}. \quad (86.14)$$

4. Soit un mélange de deux gaz dont les concentrations sont n_1 et n_2. Trouver l'expression du nombre total moyen ν_{12} de collisions entre les molécules du premier et du second gaz dans l'unité de volume et dans l'unité de temps.

Réponse.

$$\nu_{12} = n_1 n_2 \sigma_{12} \bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{1 + \frac{m_1}{2}} \, n_1 n_2 \sigma_{12} \bar{v}_1 =$$

$$= \sqrt{1 + \frac{m_2}{m_1}} \, n_1 n_2 \sigma_{12} \bar{v}_2. \quad (86.15)$$

§ 87. La notion de section efficace

1. *L'aire de la section de la sphère de protection le long du grand cercle est appelée section efficace de la molécule; il serait plus exact de dire section efficace cinétique de diffusion d'une molécule par d'autres molécules.* Si la diffusion se produit sur des molécules identiques, la section efficace est égale à $\sigma = \pi d^2$, où d est le diamètre de la molécule. Dans le cas où une molécule de rayon r_1 est diffusée par des molécules de rayon r_2, la section efficace est $\sigma = \sigma_{12} = \pi (r_1 + r_2)^2$.

La notion de section efficace est largement utilisée dans l'étude de tous les phénomènes déterminés par la collision de particules. Lors d'un choc la particule peut modifier la direction de son mouve-

ment ; on dit alors qu'elle subit une diffusion. La particule incidente peut être absorbée, ou peut provoquer la dissociation de la molécule ou l'ionisation de l'atome avec lesquels elle entre en collision, etc. On parle donc de *section efficace de diffusion*, *d'absorption*, *de dissociation*, *d'ionisation*, etc. Dans tous ces cas, pour calculer le nombre moyen de collisions conduisant au résultat désiré, on peut continuer à s'imaginer que la particule considérée (particule A) porte avec soi une « sphère de protection », les autres particules avec lesquelles elle entre en collision étant ponctuelles. Si la particule A est seule à se déplacer, les autres particules étant immobiles, on dit que la particule A est la *particule d'épreuve*, les particules immobiles sont dites *de champ*. Le nombre moyen de collisions entre la particule d'épreuve et les particules de champ est donné par la formule (86.1), où n représente la concentration des particules de champ et v la vitesse de la particule d'épreuve par rapport aux particules de champ. La formule (86.1) doit être considérée comme la formule de définition de la notion de section efficace σ du processus considéré.

Dans les études des collisions de particules nucléaires et élémentaires on donne une interprétation différente de la formule (86.1) et de la section efficace. Dans ces études c'est généralement la particule A qui est immobile, les autres particules bombardant celle-ci. Si les particules incidentes se meuvent suivant des trajectoires parallèles, elles constituent ce que l'on appelle un *faisceau*, la particule A étant alors la *cible* bombardée par le faisceau. La quantité $I = nv$ est l'*intensité du faisceau*, i.e. le nombre de particules traversant par unité de temps l'aire unité normale à la direction de propagation du faisceau. Dans ce cas la formule (86.1) doit s'écrire

$$\sigma = \frac{z}{I} = \frac{\Delta N}{I}. \tag{87.1}$$

La quantité $\Delta N = z$ désigne le nombre moyen des particules éliminées du faisceau par unité de temps du fait de leurs collisions avec la particule-cible A. On peut donner la définition suivante de la section efficace d'un processus. *On appelle section efficace* σ *le rapport du nombre moyen des particules éliminées du faisceau par unité de temps du fait de collisions utiles* (i.e. assurant la diffusion, l'absorption, l'ionisation, le piégeage, etc.), *à l'intensité du faisceau.*

2. En général la section efficace de différents processus dépend fortement de la vitesse relative des particules entrant en collision. Considérons par exemple l'*ionisation* par choc des atomes. Si l'énergie cinétique ε_{cin} du mouvement relatif des atomes entrant en collision est inférieure à l'*énergie d'ionisation* de l'atome, ce dernier ne peut être ionisé. La section efficace d'ionisation est alors égale à zéro. Lorsque ε_{rel} est égal ou supérieur à l'énergie d'ionisation, l'atome peut être ionisé. Ainsi la section efficace d'ionisation doit

dépendre de la vitesse relative v_{rel} des atomes entrant en collision. Une forte dépendance de la section efficace avec v_{rel} se manifeste dans les processus tels que l'absorption des neutrons par les noyaux atomiques, la fission des noyaux atomiques lourds sous l'action des neutrons, les réactions chimiques et thermonucléaires, etc. Le calcul des sections efficaces pour ces différents processus se fonde sur les lois et les méthodes de la mécanique quantique. Dans ce chapitre il ne sera question que de la *diffusion élastique* des molécules et des atomes par d'autres molécules et atomes. Dans ce cas l'état interne des particules mises en jeu ne change pas. Comme la section transversale de ces processus ne dépend que fort peu de la vitesse relative des particules, on peut utiliser le modèle des billes rigides où la section droite σ ne dépend pas du tout de la vitesse relative.

3. En fait on observe une légère diminution de la section de diffusion des molécules lorsque la vitesse relative augmente. Ce fait fut expliqué en 1893

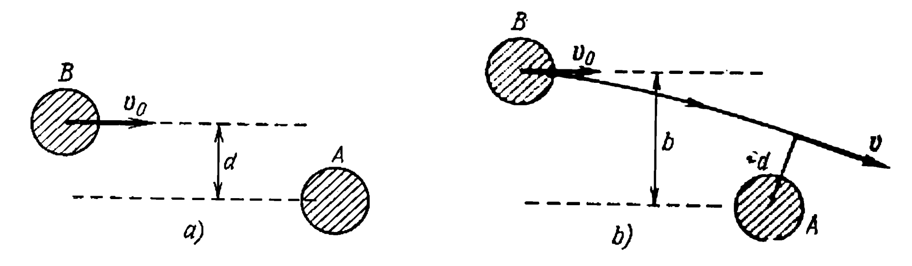


Fig. 77

par Sutherland (1859-1912). Il utilisait le modèle des billes rigides en tenant compte des forces d'attraction s'exerçant entre les molécules entre les chocs. Sous l'action de ces forces les molécules tendent à se rapprocher lorsqu'elles passent à proximité les unes des autres, ce qui favorise certaines collisions qui sans cela ne se produiraient pas. La section efficace de diffusion σ s'en trouve donc augmentée.

Examinons l'aspect quantitatif de la question. Puisqu'il s'agit de mouvements relatifs, nous poserons que la molécule A est immobile et la molécule B mobile (fig. 77). Notons $\mathbf{v}_0$ la vitesse relative de la molécule B à l'infini et b le *paramètre de choc des molécules*, i.e. la longueur de la perpendiculaire abaissée du centre de la molécule A sur la droite portant le vecteur $\mathbf{v}_0$. S'il n'existe aucune interaction entre les molécules et si $b > d$, ces molécules ne peuvent entrer en collision. Mais si des forces d attraction s'exercent entre les molécules, le choc entre les molécules peut se produire même si $b > d$ (voir fig. 77, *b*). Si b désigne la valeur maximale du paramètre de choc pour lequel le choc est encore possible, la section efficace aura pour valeur $\sigma = \pi b^2$. En l'absence des forces d'attraction, la section efficace est $\sigma_0 = \pi d^2$. Comme les forces en cause sont centrales, la loi des aires impose que $v_0 b = vd$, où v est la vitesse de la molécule B à l'instant où elle se trouve à distance minimale de la molécule A. En élevant au carré on obtient $\sigma v_0^2 = \sigma_0 v^2$. La valeur de v se déduit de l'équation de l'énergie $1/2\ \mu v^2 = 1/2\ \mu v_0^2 + A$, A représentant le travail des forces d'attraction centrales correspondant au déplacement de la molécule B de l'« infini » jusqu'au contact de

la molécule A, μ la masse réduite. Introduisons l'énergie cinétique du mouvement relatif: $\varepsilon_{rel} = 1/2\ \mu v_0^2$. On écrira alors $\sigma\varepsilon_{rel} = \sigma_0 (\varepsilon_{rel} + A)$ ou

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{A}{\varepsilon_{rel}}\right).$$

Cette formule s'applique de toute évidence aux cas où il n'y a qu'un seul couple de molécules A et B en interaction mutuelle. On ne peut appliquer cette formule aux molécules d un gaz que si les molécules interagissent deux à deux (interactions paires). Dans cette approximation on tient compte des forces d'attraction s'exerçant entre deux molécules seulement très proches l'une de l'autre. L'action de toutes les autres molécules est négligée. On peut procéder ainsi dans le cas de gaz raréfiés lorsque les forces d'attraction moléculaires décroissent rapidement avec la distance. La probabilité de rencontre de trois ou de plusieurs molécules est petite dans un gaz raréfié, de sorte qu'on n'a pas à tenir compte de cette éventualité.

Pour un gaz ε_{rel} peut prendre n'importe quelle valeur lorsqu'on passe d'une paire de molécules à une autre. Il est par suite justifié d'introduire une *section efficace moyenne de la molécule* en prenant la moyenne de $1/\varepsilon_{rel}$ sur toutes les vitesses relatives. En conservant l'ancienne notation σ pour la section efficace moyenne, on arrive à une formule de la forme

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{S}{T}\right), \tag{87.2}$$

où S est une nouvelle constante dite *constante de Sutherland* qui a la dimension d'une température. La formule (87.2) est parfois appelée *formule de Sutherland*.

4. Lorsque la section efficace σ dépend essentiellement de la vitesse relative des particules entrant en collision, on écrira les formules (86.14) et (86.15) sous la forme

$$\nu = \frac{1}{2} n^2 \langle \sigma v_{rel} \rangle, \tag{87.3}$$

$$\nu_{12} = n_1 n_2 \langle \sigma v_{rel} \rangle, \tag{87.4}$$

le calcul de la moyenne doit concerner *tout le spectre des vitesses relatives des particules du gaz* (ce peut être notamment une distribution maxwellienne des vitesses). Les formules (87.3) et (87.4) sont utilisées pour le calcul des vitesses des réactions chimiques et thermonucléaires, car ici σ dépend fortement de v_{rel}. (Pour mettre à feu un mélange combustible, on doit le préchauffer jusqu'à une certaine température minimale!) La formule (87.3) donne le nombre moyen de réactions se produisant dans l'unité de temps et dans l'unité de volume lorsque toutes les particules réagissantes sont identiques, tandis que la formule (87.4) s'applique lorsque la réaction s'effectue entre des particules différentes. Si chaque réaction libère une énergie E, la puissance énergétique par unité de volume du « réacteur » sera évidemment

$$P = \nu E. \tag{87.5}$$

PROBLÈME

Montrer que dans un système du centre de masses la diffusion des billes résultant de chocs élastiques est à symétrie sphérique.

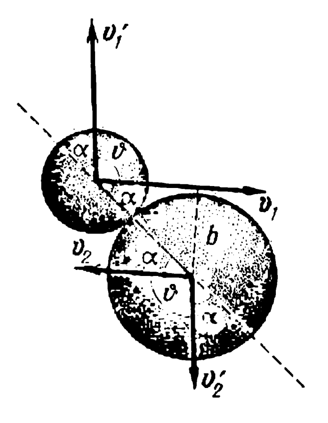


Fig. 78

Solution. Notons v_1 la vitesse de la première bille et v_2 celle de la deuxième (fig. 78). Dans un système du centre de masses on doit avoir

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = 0.$$

Lors du choc les billes échangent les composantes normales de leurs impulsions dont les composantes tangentielles restent inchangées. Il en résulte que dans un système du centre de masses les vitesses des billes ne varient pas en module mais modifient leurs directions d'un même angle ϑ (*angle de diffusion*). Désignons par α l'angle que formaient à l'instant de la collision les vitesses initiales des billes avec la ligne des centres. La figure 78 montre que $2\alpha + \vartheta = \pi$, i.e. $\alpha = \frac{\pi}{2} - \frac{\vartheta}{2}$. Le paramètre de choc $b = d \sin \alpha = d \cos \frac{\vartheta}{2}$. Si $\sigma = \pi d^2$ et $d\sigma = 2\pi\, b\, db$ est l'aire de l'anneau de rayons b et $b + db$, on trouve aussitôt que $d\sigma = 1/2\, \pi d^2 \times \sin \vartheta d\vartheta$. La probabilité de diffusion à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega = 2\pi \times \sin \vartheta d\vartheta$ est égale à

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{d\Omega}{4\pi},$$

donc proportionnelle à $d\Omega$. Comme le coefficient de proportionnalité $1/4\,\pi$ est indépendant de ϑ, la diffusion est à symétrie sphérique.

§ 88. Distribution des longueurs de libre parcours des molécules

1. Supposons qu'un *faisceau parallèle de molécules* se propage à travers un gaz. Ce peut être un faisceau *extérieur* composé de molécules d'un gaz différent ou un faisceau composé de molécules *du même gaz*. On peut imaginer, par exemple, qu'à un certain instant toutes les molécules ayant une certaine direction de la vitesse soient marquées. Soit J_0 l'intensité du faisceau à l'instant où il traverse un plan AB normal au faisceau (fig. 79). Calculer l'intensité J du même faisceau à une distance x du plan AB. Considérons une couche de gaz infiniment mince d'épaisseur dx et d'aire de section droite $S = 1$. Cette couche contient un nombre de molécules égal à $nS\, dx = n\, dx$. Selon la définition de la section efficace (87.1) le nombre moyen des particules éliminées du faisceau à la suite des chocs avec une molécule de gaz est égal à $J\sigma$; si les collisions ont lieu avec ndx molécules, le faisceau perd un nombre de molécules

$dN = J\sigma n\, dx = \frac{J}{\lambda}\, dx$. Après avoir traversé la couche dx l'intensité du faisceau diminuera de cette valeur, par conséquent

$$dJ = -\frac{J}{\lambda}\, dx. \qquad (88.1)$$

En intégrant on obtient

$$J = J_0 e^{-x/\lambda}. \qquad (88.2)$$

Du fait de la diffusion l'intensité du faisceau diminue selon une loi exponentielle. C'est pour cette raison qu'on appelle *coefficient de diffusion* la quantité $1/\lambda$. Selon la formule (88.1) la quantité dx/λ définit la probabilité de diffusion sur le chemin dx et $1/\lambda$ la *probabilité de diffusion par unité de longueur*.

La formule (88.2) se laisse interpréter de la façon suivante. Si N_0 est le nombre de particules ayant traversé l'aire AB, le nombre de particules ayant parcouru le trajet x sans avoir subi de chocs est

$$N = N_0 e^{-x/\lambda}. \qquad (88.3)$$

Fig. 79

Le nombre de particules ayant subi des chocs dans la couche $(x, x + dx)$ est $|dN| = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}\, dx$. Le trajet moyen parcouru par les particules sans subir de chocs est égal à

$$\bar{x} = \frac{1}{N_0} \int x\, |dN| = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty x e^{-\frac{x}{\lambda}}\, dx = \lambda.$$

Comme on pouvait s'y attendre ce trajet coïncide avec la longueur de libre parcours λ.

2. La formule (88.3) s'applique aussi à un autre cas qui importe pour la théorie élémentaire des effets de transport. Imaginons qu'à un certain instant les vitesses de toutes les molécules de gaz se soient inversées en gardant leurs modules. Cette inversion n'affecte nullement le caractère chaotique du mouvement des molécules gazeuses. Cependant chaque molécule reproduit exactement le mouvement antérieur mais en sens inverse. Cela conduit au résultat suivant. Supposons que l'aire AB ait été traversé par N_0 molécules allant normalement au plan AB. Marquons ces molécules. A une distance x du plan AB le nombre de molécules marquées est $N = N_0 e^{-x/\lambda}$. A mesure qu'on s'approche du plan AB ce nombre doit augmenter

du fait des collisions. Le nombre des molécules marquées ayant subi des collisions dans une couche comprise entre les plans x et $x + dx$ est donné par la formule déjà connue $|dN| = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{-x'/\lambda} dx = N\,dx/\lambda$.

3. Les formules (88.2) et (88.3) sont à la base d'une méthode de mesure directe de la longueur du libre parcours, suggérée et réalisée en 1921 par M. Born (1882-1970) et E. Borman.

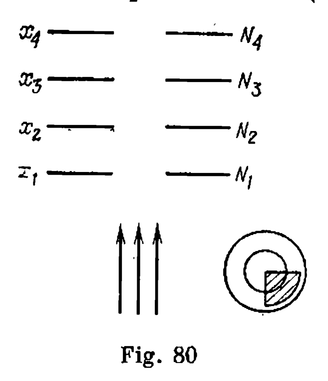


Fig. 80

L'idée de cette méthod eest la suivante. On produit par vaporisation un faisceau d'atomes d'argent bien profilé à l'aide de diaphragmes. Sur le trajet du faisceau on dispose quatre disques coaxiaux distants de 1 cm et ayant des orifices circulaires centrés sur l'axe du système (fig. 80). Les atomes d'argent passent au travers de ces orifices. On attache à chaque disque un quadrant de verre dont le sommet se trouve sur l'axe du système (cf. fig. 80). Les quadrants sont décalés de 90° les uns par rapport aux autres, de sorte que chaque quadrant peut capter le quart du faisceau atomique. Tout ce système est disposé à l'intérieur d'un tube de quartz où on peut faire un vide plus ou moins poussé que l'on mesure à l'aide d'un manomètre. Les disques sont refroidis par de l'azote liquide. Les atomes d'argent issus de la source étaient partiellement diffusés par des molécules d'air puis condensés sur les quadrants interceptant le faisceau. Notons N_1, N_2, N_3, N_4 les nombres d'atomes d'argent qui se sont condensés sur les quadrants. D'après la formule (88.3) on doit avoir

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{x_2 - x_1}{\lambda}}, \quad \lambda = \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{N_1}{N_2}}.$$

On peut écrire des relations analogues pour chaque paire de quadrants. On peut déterminer le rapport N_1/N_2 par mesure du degré de noircissement des quadrants de verre par un procédé photométrique. Connaissant la distance $(x_2 - x_1)$ entre les disques, on calcule alors la longueur de libre parcours moyen λ. Les valeurs de λ ainsi déterminées sont en accord satisfaisant avec les données obtenues par les autres méthodes, que nous décrivons ci-après. On a réussi à montrer que la valeur de λ est inversement proportionnelle à la pression P de l'air dans le tube, conformément à la formule (86.2).

4. Les expériences de Born et Borman permettent de déterminer la section efficace de diffusion des atomes d'argent sur les molécules

d'air. Lorsque le faisceau et le gaz où celui-ci se propage sont constitués de *molécules de même espèce*, la longueur de libre parcours moyen λ caractérise le gaz lui-même. Connaissant λ on peut calculer par la formule (86.3) la section efficace σ puis en déduire le diamètre cinétique de la molécule par la formule $\sigma = \pi d^2$. C'est par ce procédé que Loschmidt (1821-1895) réussit à déterminer pour la première fois les dimensions géométriques des molécules.

La plupart des données sur les longueurs de libre parcours avaient été obtenues par des méthodes indirectes, fondées sur l'étude des *effets* dits *de transport*: le frottement interne, la conductibilité thermique et la diffusion. Nous avons exposé l'aspect phénoménologique du frottement interne dans le tome I dans les chapitres consacrés à la mécanique des fluides, et celui de la conductibilité thermique au chapitre IV du présent volume. Nous décrirons ces effets ainsi que l'effet de diffusion dans les paragraphes qui suivent en nous plaçant au point de vue de la théorie cinétique et moléculaire. La théorie cinétique rigoureuse de ces phénomènes est très compliquée et se ramène à trouver des solutions approchées de l'*équation cinétique de Boltzmann.* C'est l'équation *fondamentale* de la théorie cinétique des gaz qui, en principe, permet de trouver la fonction de distribution spatiale et temporelle des molécules de gaz non seulement à l'état d'équilibre, mais aussi dans le cas où le gaz est le siège de différents processus. Néanmoins nous n'utiliserons pas l'équation cinétique de Boltzmann. Pour l'étude du frottement interne et de la conductibilité thermique dans les gaz nous utiliserons une méthode fondée sur la notion de libre parcours moyen. Cette méthode n'est pas toujours bien adaptée à l'étude des processus de diffusion, aussi feronsnous l'exposé de la théorie de la diffusion en nous fondant sur la *relation d'Einstein* (91.3). A l'aide de théories simplifiées on arrive à cerner les principaux aspects des effets de transport, quoique les valeurs des coefficients numériques figurant dans les formules ne soient pas tout à fait exactes.

§ 89. Frottement interne et conductibilité thermique des gaz

1. Pour mettre en évidence l'effet de *frottement interne* dans les gaz on fait appel à l'expérience suivante. Entre deux plaques parallèles *AB* et *CD* se trouve de l'air ou un autre gaz (fig. 81, *a*). Lorsqu'on met en mouvement la plaque *CD*, il apparaît une force agissant sur la plaque *AB* et orientée dans le sens du mouvement. Cette force est la *force de frottement interne.* Notons qu'on ne peut parler de frottement interne que si la distance entre les plaques *AB* et *CD* est très grande par rapport à la longueur de libre parcours moyen des molécules du gaz. On peut alors ne plus tenir compte des plaques et parler de forces se manifestant au sein même du gaz. Imaginons

que le gaz se présente comme un milieu illimité et s'écoulant dans un plan horizontal par couches planes-parallèles. La vitesse u de ce mouvement macroscopique varie suivant la normale aux couches que nous confondrons avec l'axe X (fig. 81, *b*). Cela revient à poser $u = u(x)$. Divisons en pensée le gaz en deux parties égales par le

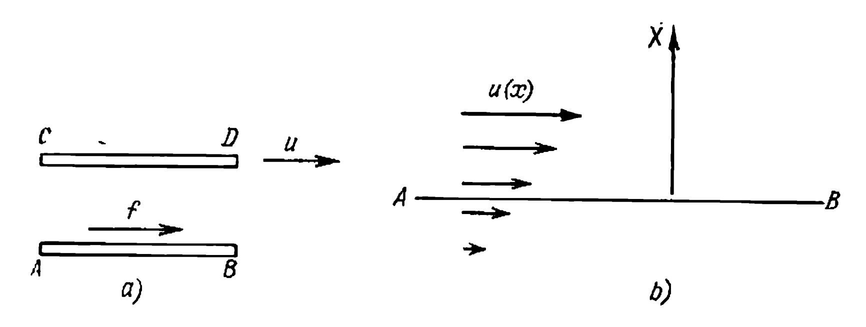


Fig. 81

plan AB parallèle aux couches d'écoulement. Posons pour fixer les idées que la vitesse $u(x)$ croît avec x. La partie supérieure du gaz exercera alors sur la partie inférieure une force dirigée à droite tandis que la partie inférieure du gaz exercera sur la partie supérieure une force dirigée à gauche. Ce sont là les forces de frottement interne.

Du point de vue moléculaire on explique l'origine des forces de frottement interne de la façon suivante. Si le gaz était au repos, toutes les directions des vitesses de ses molécules seraient équiprobables. La vitesse moyenne et la quantité de mouvement moyenne de chaque molécule seraient nulles. Lorsque le gaz exécute un *mouvement ordonné*, la vitesse moyenne d'une molécule n'est plus nulle, mais égale à $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{u}(x)$. A cette vitesse est liée la quantité de mouvement $\boldsymbol{g} = m\boldsymbol{u}$ que possède la molécule en question. Nous conviendrons de dire qu'il s'agit d'une quantité de mouvement *ordonné*. Les molécules se trouvant au-dessus du plan AB possèdent une quantité de mouvement ordonné plus grande que celles qui se trouvent au-dessous de ce plan. Lorsque les molécules passent de la région supérieure dans la région inférieure, elles cèdent une partie de leur quantité de mouvement ordonné aux molécules avec lesquelles elles entrent en collision dans cette dernière région. Ce transfert de quantité de mouvement a pour résultat d'exercer sur le gaz se trouvant au-dessous du plan AB une force dirigée dans le sens de la vitesse $\boldsymbol{u}$. De même les molécules moins rapides passant de bas en haut lors de leurs collisions enlèvent aux molécules plus rapides situées au-dessus du plan AB une partie de leur quantité de mouvement ordonné. Le gaz de la partie supérieure est soumis ainsi à une

force de freinage dirigée à l'encontre de la vitesse u. Ces forces sont les forces de frottement interne.

Pour mieux montrer l'origine du frottement interne l'analogie suivante peut être utile. Deux wagons plates-formes se meuvent sur des voies parallèles avec des vitesses légèrement différentes. Des ouvriers se trouvant sur ces plates-formes assurent le transbordement de sacs de sable dans les deux sens. Il est clair que la plate-forme la plus rapide s'en trouvera ralentie et le mouvement de l'autre en sera accéléré.

2. Passons à l'étude quantitative du frottement interne. Pour mieux saisir le fond du problème, nous commencerons par un calcul très simplifié. Posons que les vitesses thermiques de toutes les molécules sont toutes égales à v. D'autre part, nous supposerons que le mouvement thermique est tel que toutes les molécules forment six écoulements identiques parallèles aux axes de coordonnées. Cela signifie que la sixième partie de toutes les molécules se déplacera suivant la verticale descendante; un sixième se déplacera suivant la verticale ascendante. Ce sont seulement les molécules de ces deux écoulements qui assurent le transfert de la quantité de mouvement. Les molécules des quatre autres écoulements qui se meuvent parallèlement au plan AB affectent la longueur de libre parcours moyen λ mais n'exercent aucune influence directe sur le transfert de la quantité de mouvement. Au mouvement thermique suivant les verticales ascendante et descendante vient se superposer le mouvement ordonné de la masse gazeuse de gauche à droite; la vitesse u de ce mouvement est une fonction univoque de la position des molécules, plus exactement de leurs coordonnées x. Nous supposerons que les variations de la vitesse ordonnée u sur une longueur de libre parcours sont très petites par rapport à la vitesse thermique v. On peut alors choisir un référentiel dans lequel la vitesse ordonnée u sera très petite vis-à-vis de v dans la partie considérée du gaz. Nous rapporterons dorénavant le mouvement à un tel référentiel.

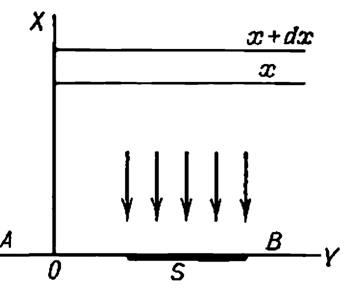


Fig. 82

Délimitons sur le plan AB une aire unité S (fig. 82) et plaçons l'origine des coordonnées dans ce même plan. Calculons la quantité de mouvement que transportent par seconde les molécules de gaz à travers l'aire S. Le nombre de molécules traversant S de haut en bas par unité de temps est donné par la formule (75.1), soit

$$N_0 = 1/6\ nv.$$

Désignons par N le nombre de molécules ayant parcouru un chemin x précédant la surface S sans subir de collisions. Ce nombre N est donné par la formule (88.3). On en déduit que le nombre de molécules ayant subi leurs derniers chocs dans la couche comprise entre x et $x + dx$ est égal à

$$dN = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = \frac{nv}{6\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx.$$

Lors des chocs subis par les molécules dans cette couche chaque molécule acquiert une quantité de mouvement $g(x)$; ne subissant ensuite aucune collision, les molécules transportent cette quantité de mouvement à travers la surface S. La quantité de mouvement que transportent N_0 molécules par unité de temps en traversant la surface S est donnée par l'intégrale

$$G_+ = \int g(x)\, dN$$

Puisque la vitesse u ne varie que fort peu sur une longueur de libre parcours, on peut développer la fonction $g(x)$ suivant les puissances de x et arrêter ce développement au terme linéaire: $g(x) = g_0 + x\left(\frac{dg}{dx}\right)_0$. Dans cette approximation

$$G_+ = g_0 \int dN + \frac{nv}{6\lambda} \frac{dg}{dx} \int_0^\infty e^{-\frac{x}{\lambda}} x\, dx.$$

Après intégration on trouve

$$G_+ = \frac{1}{6} nvg_0 + \frac{1}{6} nv\lambda \frac{dg}{dx}. \qquad (89.1)$$

En remarquant que cette expression se laisse écrire sous la forme $G_+ = 1/6\ nvg(\lambda)$, on voit que pour calculer G_+ on peut raisonner comme *si toutes les molécules allant vers la surface S subissaient leurs dernières collisions à une distance λ de la surface S et poursuivaient ensuite leur chemin librement*. On utilisera cette proposition pour simplifier l'étude d'autres effets de transport en notant cependant que la concentration n peut varier dans l'espace. Mais cette variation spatiale de n n'invalide nullement la formule (89.1) puisqu'il ressort de notre démonstration que n y représente la concentration de particules sur la surface S, aussi bien dans le cas où la quantité g est transportée par un faisceau ascendant que dans celui d'un faisceau descendant. Ce serait commettre une erreur grossière que d'affirmer que la concentration n se rapporte à une distance $\pm\lambda$ de la surface S, là où les molécules subissent leurs « dernières collisions ». Un tel raisonnement ne concerne que la *grandeur transportée g (et non la concentration n)*.

Par analogie avec (89.1) on peut affirmer que les molécules ascendantes transportent dans ce sens une quantité de mouvement

$$G_{-}=\frac{1}{6}nvg_0-\frac{1}{6}nv\lambda\frac{dg}{dx} \tag{89.1a}$$

La quantité de mouvement totale transportée par seconde à travers l'aire S dans le sens des X positifs (de bas en haut) s'obtient en retranchant (89.1) de (89.1a):

$$G=-\frac{1}{3}nv\lambda\frac{dg}{dx}=-\frac{1}{3}nmv\lambda\frac{du}{dx}. \tag{89.2}$$

Ce transport de la quantité de mouvement se traduit par l'apparition le long du plan AB d'une contrainte tangentielle visqueuse

$$\tau_{xy}=\eta\frac{du}{dx} \tag{89.3}$$

avec

$$\eta=1/3\,nmv\lambda. \tag{89.4}$$

Nous avons retrouvé la *loi de Newton du frottement interne* (89.3) et de plus nous avons obtenu une *formule pour le coefficient de frottement interne* η.

3. Or tout tenseur de contraintes doit être *symétrique* sinon la loi de la conservation du moment cinétique serait en défaut (cf. t. I, § 74). Il en résulte que les contraintes visqueuses doivent s'exercer non seulement le long des plans d'écoulement du gaz, mais également dans des plans qui leurs sont normaux. Il importe de mettre en évidence l'origine de ces contraintes et de s'assurer qu'elles vérifient la condition de symétrie $\tau_{xy}=\tau_{yx}$. Considérons un élément de surface dS infiniment petit, normal à la direction d'écoulement du gaz (fig. 83). On suppose ainsi que l'écoulement est toujours parallèle à l'axe Y et par suite on ne considérera que les groupes de molécules dont les vitesses thermiques sont parallèles à l'axe X. Du fait de l'existence d'un écoulement moléculaire, les molécules possèdent une composante latérale de la vitesse $u(x)$ et c'est pour cette raison qu'existe un flux de molécules traversant la surface dS. Considérons un faisceau de molécules dirigées suivant la verticale descendante. Conformément aux considérations développées plus haut, on peut raisonner comme si toutes les molécules du faisceau avaient subi leurs dernières collisions à une distance λ de la surface dS (mesurée

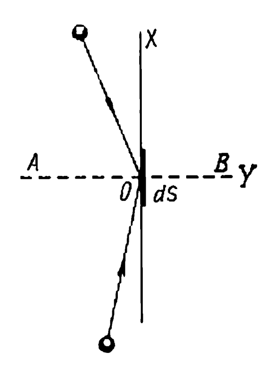


Fig. 83

le long de l'axe X). Le nombre de molécules traversant la surface dS par unité de temps est égal à $1/6\ nu\ (\lambda)\ dS$; elles transportent vers le bas une quantité de mouvement $dG_+ = 1/6\ mvnu\ (\lambda)\ dS$. Le flux de molécules dirigé de bas en haut ne contient que $1/6\, nu \times$ $\times\ (-\lambda)\ dS$ molécules et transporte vers le haut une quantité de mouvement $dG_- = 1/6\, mvnu\ (-\lambda)\ dS$. La différence de ces deux flux $dG = dG_- - dG_+ = -1/3\ mvn\ \lambda \frac{du}{dx}$ représente le flux total de la quantité de mouvement transporté vers le haut par unité de temps à travers la surface dS. Cette quantité de mouvement résultante détermine l'apparition d'une contrainte tangentielle $\tau_{yx} =$ $= \frac{1}{3} mnv\lambda \frac{dv}{dx}$ agissant dans les plans orthogonaux à la direction d'écoulement du gaz. Nous avons précisé ainsi l'origine des contraintes tangentielles « transversales » et nous avons démontré que $\tau_{xy} = \tau_{yx}$.

4. Il serait possible de raffiner nos raisonnements et ne plus recourir à l'artifice consistant à subdiviser toutes les molécules en six flux mutuellement orthogonaux. Supposons pour commencer que les vitesses des molécules sont égales en module et que la distribution spatiale de leurs directions est isotrope. Calculons la contrainte tangentielle τ_{xy} agissant dans les plans parallèles aux couches d'écoulement du gaz. Le calcul des contraintes tangentielles τ_{yx} agissant dans des plans perpendiculaires à l'écoulement se fait de manière analogue. Le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume et dont les vitesses font avec la normale à la surface S des angles compris entre ϑ et $\vartheta + d\vartheta$ (fig. 84) est donné par (75.4); il est égal à $1/2\ n \sin \vartheta\ d\vartheta$. Pour calculer la quantité de mouvement que transportent ces molécules on peut raisonner comme si elles avaient subi leurs dernières collisions à une distance de la surface S égale à λ si la distance est mesurée le long de la trajectoire de la molécule ou à $\lambda \cos \vartheta$ si la distance est mesurée le long de l'axe X. Ces molécules transportent de haut en bas la quantité de mouvement

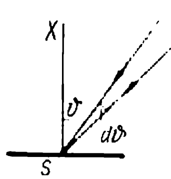


Fig. 84

$$dG_+ = \frac{nv}{2} \sin \vartheta d\vartheta g\ (\lambda \cos \vartheta) \cos \vartheta = \frac{nv}{2}\ g_0 \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta + \frac{nv\lambda}{2} \frac{dg}{dx} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta.$$

La quantité de mouvement totale transportée de haut en bas s'obtient en intégrant l'expression ci-dessus par rapport à ϑ entre $\vartheta = 0$ et $\vartheta = \pi/2$. Elle est égale à $G_+ = \frac{nv}{4} g_0 + \frac{nv\lambda}{6} \frac{dg}{dx}$.

On calcule de la même manière la quantité de mouvement G_- transportée de bas en haut. Le flux résultant de la quantité de mouvement $G = G_- - G_+ =$ $= -\frac{nv\lambda}{3} \frac{dg}{dx}$; on a retrouvé ainsi la même expression que celle que donne le calcul simple donné plus haut; pour η on retrouve l'expression (89.4).

Il est maintenant facile de tenir compte de la dispersion des vitesses. Il suffit de calculer la moyenne du produit $v\lambda$ sur toutes les valeurs de la vitesse, ce qui revient à remplacer (89.4) par la formule

$$\eta = 1/3\ nm \langle v\lambda \rangle. \qquad (89.5)$$

Si on néglige la dépendance de la section droite σ avec la vitesse, il suffit de prendre la moyenne de v, i.e.

$$\eta = 1/3\ nm\lambda\bar{v}. \tag{89.6}$$

5. Le même mode de raisonnement s'applique à l'étude de la *conductibilité thermique*. Dans ce cas il s'agit d'un *transport d'énergie*. Dans la gamme des températures où s'applique la *théorie classique des capacités calorifiques*, l'énergie d'une molécule est proportionnelle à la température: $\varepsilon = mc_vT$, où c_v est la chaleur massique du gaz à volume constant. Supposons que le gaz se trouve entre deux plans infinis conducteurs de la chaleur et perpendiculaires à l'axe X. Les températures T_1 et T_2 de ces plans sont maintenues constantes. Le transfert de chaleur qui en résulte s'effectue exactement de la même manière que se produirait dans une situation analogue un transfert de quantité de mouvement. Pour calculer le flux de chaleur q on peut utiliser la formule (89.2) en y remplaçant l'impulsion g par l'énergie $\varepsilon = mc_vT$, ce qui conduit au résultat suivant:

$$q = -\frac{1}{3}\, nm\bar{v}\lambda c_v \frac{dT}{dx}.$$

En comparant cette formule à la formule (52.3) on en tire l'expression du coefficient de conductibilité thermique du gaz

$$\varkappa = 1/3\ nm\bar{v}c_v\lambda. \tag{89.7}$$

On doit remarquer que si l'échauffement d'un gaz au repos n'est pas uniforme, la concentration ne peut être partout la même. Pour éviter l'apparition de mouvements macroscopiques la pression P doit être la même en tout point du gaz, ce qui implique que le produit nT doit avoir partout la même valeur. Dans un gaz dont l'échauffement n'est pas uniforme, la constance du produit nT exige que n varie d'un point à l'autre. Or nous avons noté ci-dessus au point 2 que cette circonstance n'invalide nullement la formule (89.2).

6. En comparant les formules (89.6) et (89.7) on en tire une relation intéressante:

$$\frac{\varkappa}{\eta} = c_v. \tag{89.8}$$

L'expérience corrobore cette relation mais sous une forme plus générale

$$\frac{\varkappa}{\eta} = Ac_v, \tag{89.9}$$

où A est un facteur numérique peu différent de l'unité et dont la valeur dépend de la nature du gaz et varie faiblement avec la température. On indique dans le tableau 9 les valeurs du facteur A pour plusieurs gaz à 0 °C. La théorie étant approchée, l'écart entre celle-ci et l'expérience ne doit pas étonner. D'après la théorie exacte mais très compliquée de Chapman, $A \gg 5/2$ pour toutes les molécules à symétrie sphérique dénuées de rotation. Les calculs numériques fondés

Tableau 9

Gaz	A	Gaz	A
Hélium	2,51	Chlore	1,79
Néon	2,47	Oxyde de carbone	1,91
Argon	2,53	Oxyde d'azote	1,86
Krypton	2,54	Bioxyde de carbone	1,67
Xénon	2,57	Oxyde azoteux	1,74
Hydrogène	2,02	Ammoniac	1,41
Azote	1,97	Méthane	1,73
Oxygène	1,91	Ethène	1,44

sur des modèles de molécules (par exemple billes rigides) ont montré que A n'est que légèrement supérieur à 5/2. Les valeurs expérimentales de A pour les gaz rares sont conformes aux calculs.

Nous avons montré au § 69 consacré à la théorie des capacités calorifiques que les mouvements thermiques rotatoires des molécules cessent lorsque la température du gaz devient sensiblement inférieure à la *température caractéristique des mouvements rotatoires*. Le gaz se comporte alors comme un gaz monoatomique. On peut donc s'attendre à ce qu'aux basses températures le facteur A de tous les gaz tende vers la valeur limite 5/2 caractéristique des gaz monoatomiques. Cette proposition fut confirmée par Eucken (1884-1950) pour l'hydrogène. Il trouva qu'à $T = 81$ K, $A = 2{,}25$ et à $T = 21$ K, $A = 2{,}37$, tandis qu à 0 °C $A = 2{,}02$. (Rappelons que la température caractéristique rotatoire pour l'hydrogène est $T_r \sim 175$ K.)

7. En introduisant la densité du gaz $\rho = nm$, on peut récrire les formules (89.6) et (89.7) sous la forme

$$\eta = 1/3\, \rho\bar{v}\lambda, \quad \varkappa = 1/3\, \rho v\lambda c_v. \qquad (89.10)$$

Comme λ varie en raison inverse de ρ, on en déduit que *le coefficient de frottement interne et le coefficient de conductibilité thermique sont indépendants de la densité du gaz*. Maxwell fut le premier à établir ce résultat qui lui parut paradoxal. Les études expérimentales de Maxwell et d'autres physiciens confirmèrent ce résultat.

Le fait que les coefficients de frottement interne et de conductibilité thermique soient indépendants de la densité du gaz s'interprète simplement. Si la densité du gaz est grande, un *grand nombre de molécules* participent au transfert de l'impulsion et de l'énergie, mais ce transfert s'effectue entre deux chocs successifs par *petites portions* et à de *petites distances*. Par contre, si la densité du gaz est petite, le transfert est assuré par un nombre moindre de molécules. Cette diminution du nombre de molécules est cependant compensée par ce que les molécules transportent maintenant des impulsions et des énergies *par portions plus grandes* et à des *distances plus grandes*.

8. Cette conclusion reste valable tant que la densité ρ du gaz n'est pas trop petite. Supposons qu'il s'agisse toujours du transfert de l'impulsion ou de la chaleur entre deux plaques parallèles. *Les coefficients η et $\varkappa$ ne restent indépendants de la densité ρ du gaz que tant que la distance d entre les plaques est grande vis-à-vis de la longueur de libre parcours λ des molécules.* Dans le cas où $\lambda \gg d$ les chocs entre molécules cessent de participer aux effets de transfert et ceux-ci ne sont plus déterminés que par les chocs des molécules contre les parois du récipient contenant le gaz. Une molécule entrant en collision avec une paroi chaude acquiert de l'énergie cinétique et la transporte vers une paroi froide sans subir de chocs sur son trajet. Il en va de même pour le transfert de l'impulsion. Il est évident que dans ces conditions le transfert de la chaleur ou de l'impulsion sera d'autant plus lent que le gaz sera plus raréfié. Formellement ce transfert est encore donné par les formules (89.3) et (52.3), mais η et $\varkappa$ ne sont plus à proprement parler les coefficients de frottement interne et de conductibilité thermique, puisqu'ils dépendent maintenant aussi bien des propriétés du gaz que de la distance entre les plaques. On peut estimer leurs valeurs à l'aide des formules (89.6) et (89.7) en remplaçant λ par la distance d entre les plaques. Ainsi *les coefficients de frottement interne et de conductibilité thermique ne sont indépendants de la densité du gaz que tant que la longueur de libre parcours λ est petite par rapport à une dimension caractéristique d du récipient* (par exemple distance entre parois parallèles). *Lorsque λ et d sont comparables, toute diminution de la densité du gaz s'accompagne d'une diminution des coefficients η et $\varkappa$. A partir d'une certaine valeur de la densité la diminution de η et $\varkappa$ devient linéaire — ces coefficients sont alors proportionnels à la densité ρ.* C'est ce principe qui est utilisé dans les *vases de Dewar* (cf. § 1). Tant que la distance d entre les parois doubles du vase de Dewar est grande vis-à-vis de λ, l'évacuation de l'air compris entre les parois n'améliore nullement les propriétés thermiques du vase. L'évacuation ne rend le système effectif que lorsqu'on va au-delà de la région intermédiaire où $\lambda \sim d$.

9. La loi de Maxwell sur l'indépendance des coefficients de frottement interne et de la conductibilité thermique avec la densité cesse d'être vérifiée lorsque la densité du gaz devient tellement grande que l'on ne peut plus considérer que les dimensions des molécules sont très petites vis-à-vis de la longueur de libre parcours. L'expérience montre que l'augmentation de la densité des gaz s'accompagne d'une augmentation de leurs coefficients de viscosité qui est surtout notable aux basses températures. Dans le cas de vapeurs proches de la condensation, ces effets peuvent être encore renforcés par les associations de molécules. Pour la majorité des gaz ayant les densités ordinaires, la variation de η avec la densité est de l'ordre des erreurs de mesure. La faible dépendance avec la densité peut s'expliquer par l'action des forces moléculaires dont la théorie des effets de transport ne tient aucun compte.

10. En conclusion disons quelques mots sur la variation des coefficients de transport η et $\varkappa$ avec la température. Portons l'expression de λ (86.2) dans les

formules (89.6) et (89.7). On obtient

$$\eta = \frac{m}{3\sigma}\bar{v}, \qquad \varkappa = \frac{mc_v}{3\sigma}\bar{v}. \tag{89.11}$$

Si on pose que σ ne dépend pas de la température, les coefficients η et $\varkappa$ seront proportionnels à $\bar{v}$, donc à $\sqrt{T}$. En réalité ils augmentent plus rapidement avec la température. Il en découle que la section efficace σ diminue avec l'accroissement de la température. Ce résultat peut être attribué à l'action des forces moléculaires. Si on utilise, par exemple, la formule de Sutherland (87.2) on obtient pour la viscosité

$$\eta = \frac{A\sqrt{T}}{1+\frac{S}{T}}, \tag{89.12}$$

où A est une constante. Pour certains gaz cette formule traduit correctement la variation thermique de η dans un large intervalle de température. C'est ce que l'on observe, par exemple, pour N_2 entre —76 °C et 250 °C, et pour CO_2 entre —21 °C et 302 °C. Pour ces gaz entre les températures indiquées les constantes de Sutherland sont égales à 103 K (pour N_2) et à 240 K (pour CO_2). Aux basses températures la formule (89.12) donne des valeurs trop petites pour η quel que soit le gaz ; elle s'applique mal à l'hydrogène et à l'hélium. Ainsi pour l'hélium les valeurs qu'il faut attribuer à S pour faire coïncider la formule (89.12) avec les données expérimentales croissent de 80 à la température ordinaire jusqu'à 200 pour des températures proches de 800 °C.

PROBLÈMES

1. Déterminer le débit-masse Q d'un gaz en écoulement permanent isotherme à la Poiseuille le long d'un tube rectiligne de longueur l et de section droite S constante.

S o l u t i o n. Considérons un élément infinitésimal du tube de longueur dx. Le long de cet élément on peut considérer le gaz comme incompressible et appliquer la formule de Poiseuille (1799-1869)

$$Q = -C\frac{\rho S^2}{\eta}\frac{dP}{dx},$$

où C est une constante qui pour un tube de section droite circulaire vaut $C = 1/(8\pi)$ (cf. t. I, § 97). A l'aide de l'équation de Clapeyron éliminons ρ :

$$Q = -C\frac{\mu S^2}{\eta RT}P\frac{dP}{dx}.$$

En écoulement permanent le débit Q est le même en tout point du tube. La viscosité η ne dépend que de T et reste constante pour un écoulement isotherme. On obtient donc par intégration

$$Q = C\frac{\mu S^2}{2\eta RT}\frac{P_1^2-P_2^2}{l}. \tag{89.13}$$

2. Déterminer la distribution stationnaire des températures dans une couche plane-parallèle d'un gaz, sur les frontières de laquelle on maintient des températures constantes. Poser que $\varkappa \sim \sqrt{T}$. Refaire le calcul pour des couches de gaz de formes sphérique et cylindrique (cf. § 53).

R é p o n s e. Dans les formules du § 53 on fera les substitutions $T \to T^{3/2}$, $T_1 \to T_1^{3/2}$, $T_2 \to T_2^{3/2}$.

§ 90. Autodiffusion dans les gaz

1. Considérons un tube fermé horizontal, divisé en deux compartiments par une paroi. L'un des compartiments contient le gaz 1 et l'autre le gaz 2; la pression et la température des deux gaz sont les mêmes. Si on supprime la paroi les gaz commenceront à se mélanger. La cause en est le mouvement thermique des molécules. Au bout d'un certain temps les concentrations des deux constituants du mélange se trouvant dans les deux compartiments deviendront égales. La pénétration des molécules d'une espèce dans un milieu formé de molécules d'une espèce différente s'appelle *interdiffusion des gaz*. On peut aussi observer la diffusion lorsque le tube se trouve en position verticale, à condition que dans sa partie supérieure se trouve le gaz plus léger et en bas le gaz plus lourd.

Si les compartiments contiennent le même gaz, il se produit aussi un processus de diffusion qui porte alors le nom d'*autodiffusion*. Aucun effet macroscopique ne permet de déceler l'autodiffusion puisque les molécules sont identiques. Aussi doit-on « marquer » une partie des molécules du gaz étudié. En pratique on réalise ce marquage en prenant un mélange de deux isotopes d'un même gaz, dont l'un est radioactif. On peut aussi utiliser deux gaz différents (par exemple CO et N_2) dont les molécules ont même masse et des dimensions pratiquement égales.

2. Supposons que la concentration n_1 des molécules « marquées » et la concentration n_2 des molécules « non marquées » varient le long de l'axe du tube. Faisons coïncider l'axe du tube avec l'axe de coordonnées X. Si la concentration totale des molécules $n = n_1(x) + n_2(x)$ et la température du gaz restent constantes, la pression sera partout la même. Aucun mouvement macroscopique ne pourra donc apparaître et les molécules ne pourront se mélanger que par diffusion. Les molécules des gaz 1 et 2 diffuseront en sens opposés, allant des régions de plus grande concentration vers les régions où la concentration est plus petite. Pour donner une description quantitative du phénomène, introduisons la notion de *flux de diffusion. On appelle flux de diffusion* Γ *la quantité de molécules d'une espèce donnée traversant par diffusion, par unité de temps, une surface d'aire unité normale au gradient de concentration.* L'objet de la théorie de la diffusion se ramène au calcul des flux de diffusion.

Pour calculer les flux Γ_1 et Γ_2 des deux gaz lors de l'autodiffusion, on utilisera la formule (89.2). Le rôle de la « grandeur transportée » g est assumé dans notre cas par les concentrations relatives des deux gaz $c_1 = n_1/n$ et $c_2 = n_2/n$. En les portant dans (89.2) on trouve que le flux de diffusion du gaz 1 est donné par

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{3} n\bar{v}\lambda \frac{dc_1}{dx} = -\frac{1}{3} \bar{v}\lambda \frac{dn_1}{dx}.$$

Le flux de diffusion du gaz 2 est donné par une formule analogue. On a ainsi

$$\Gamma_1 = -Dn\frac{dc_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -Dn\frac{dc_2}{dx}. \tag{90.1}$$

Comme la concentration totale $n = n_1 + n_2$ reste constante, on peut écrire les formules (90.1) sous la forme

$$\Gamma_1 = -D\frac{dn_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -D\frac{dn_2}{dx}. \tag{90.2}$$

Cependant, si la concentration n n'est pas constante et varie dans l'espace pour une raison quelconque (par exemple sous l'action d'un champ de forces ou d'un gradient de température), les formules (90.2) cessent d'être valables et on doit utiliser les formules (90.1) qui sont plus générales.

De la constance de la concentration totale $n = n_1 + n_2$ découle que $\frac{dn_1}{dx} + \frac{dn_2}{dx} = 0$ et par suite $\Gamma_1 = -\Gamma_2$. Les flux de diffusion des deux gaz sont égaux en grandeur mais de sens contraires.

D'après la formule (90.1) *le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration.* C'est la *loi de Fick.* La quantité D est le *coefficient de diffusion.* S'il s'agit de l'autodiffusion, D s'exprime par

$$D = 1/3\,\bar{v}\lambda. \tag{90.3}$$

3. La loi de Fick reste également valable dans le cas de l'interdiffusion de gaz différents, mais la formule (90.3) ne l'est généralement pas. On ne peut l'utiliser que lorsque la concentration du gaz considéré est petite par rapport à celle de l'autre gaz. Si cette condition est remplie, la longueur de libre parcours moyen λ des molécules du gaz considéré n'est déterminée que par leurs collisions avec les molécules de l'autre gaz. Comme la concentration relative du premier gaz est petite, les chocs entre ses molécules n'exercent pratiquement aucune influence. On retrouve une situation analogue dans le cas de la *diffusion des neutrons* dans le graphite. Cet effet est mis à profit pour *freiner les neutrons* dans les réacteurs nucléaires. Comme la concentration des neutrons est petite, ceux-ci se comportent comme les molécules d'un gaz parfait entrant de temps en temps en collision avec les noyaux des atomes de graphite. La formule (90.3) décrit correctement la diffusion des neutrons. La longueur de libre parcours des neutrons dans le graphite est de l'ordre du centimètre.

Lorsque les concentrations des deux gaz d'un mélange sont comparables, la mise en œuvre de la théorie de l'interdiffusion fondée sur la notion de libre parcours des molécules nécessite l'utilisation de deux longueurs de libre parcours moyen; l'une pour les

molécules du premier gaz et l'autre pour celles du second gaz. Ces longueurs de libre parcours sont les caractéristiques d'un mélange de gaz considéré. La théorie devient assez compliquée et ses résultats cadrent mal avec l'expérience. Les théories n'utilisant pas la notion de libre parcours des molécules permettent d'arriver à des résultats en meilleur accord avec l'expérience. Nous exposerons au § 92 une théorie approchée de ce type fondée sur la *relation d'Einstein* qui fait l'objet du paragraphe suivant.

§ 91. Relation entre le coefficient de diffusion et la mobilité des particules

1. Nous avons déjà introduit la notion de mobilité lors de l'étude du mouvement brownien (§ 64); il s'agissait de la mobilité des particules se déplaçant dans un liquide sous l'action de forces constantes. Cette notion s'applique aussi bien aux particules de la taille des molécules ou des atomes, par exemple aux mouvements des ions au sein d'un électrolyte. Un champ électrique constant exerce sur un ion portant une charge électrique une force constante $\boldsymbol{F}$ qui est proportionnelle à l'intensité du champ électrique. D'autre part, le mouvement de l'ion s'accompagne de chocs avec d'autres ions ou des molécules. En l'absence de force extérieure $\boldsymbol{F}$ le mouvement de l'ion aurait été *parfaitement désordonné*. L'application d'une force constante $\boldsymbol{F}$ impose une *direction privilégiée au mouvement*, autrement dit au mouvement naturellement désordonné de l'ion vient se superposer un *mouvement régulier* suivant la direction de la force $\boldsymbol{F}$. Notons $\boldsymbol{u}$ la vitesse de ce mouvement régularisé. Le vecteur $\boldsymbol{u}$ représente simplement la vitesse moyenne de déplacement de l'ion: $\boldsymbol{u} = \langle \boldsymbol{v} \rangle$. Si le champ électrique appliqué n'est pas très intense la vitesse de l'ion en régime permanent sera proportionnelle à la force $\boldsymbol{F}$ qui lui est appliquée. On peut alors faire usage de la notion de mobilité. *On appelle mobilité d'une particule le coefficient de proportionnalité B figurant dans la relation reliant la vitesse régulière $\boldsymbol{u}$ à la force appliquée $\boldsymbol{F}$:*

$$\boldsymbol{u} = B\boldsymbol{F}. \qquad (91.1)$$

Il n'est pas essentiel que l'on ait considéré des ions, car toutes les considérations s'appliquent également aux molécules et à toutes les autres particules.

2. Considérons un « gaz » de particules soumis à l'action d'un champ de forces constant et homogène. On suppose que le « gaz » est tellement raréfié qu'on peut négliger les interactions entre les particules. On peut donner en exemple le « gaz » de particules browniennes en suspension dans un liquide, ou un gaz parfait soumis à l'action d'un champ de forces. Si $\boldsymbol{F}$ est la force qui agit sur une particule de « gaz » dans le champ de forces, l'énergie potentielle

de la particule dans ce champ sera $\varepsilon_p = -Fx$. (On suppose que l'axe X est orienté suivant la force appliquée.) Si l'état est stationnaire, la variation spatiale de la concentration des particules sera donnée par la formule de Boltzmann

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} = n_0 e^{\frac{Fx}{kT}}. \qquad (91.2)$$

Or nous savons que même à l'état stationnaire les processus microscopiques continuent à se produire. Puisqu'il existe un gradient de concentration, le gaz sera le siège d'un processus de diffusion. Le flux de diffusion suivant la direction positive de l'axe X est donné par $\Gamma_{\text{dif}} = -D\, dn/dx$, mais comme le « gaz » est soumis à l'action d'un champ de forces, il doit exister aussi un « flux de force» dont la densité est $\Gamma_{\text{force}} = BFn$. A l'équilibre on doit avoir

$$-D\frac{dn}{dx} + BFn = 0.$$

En portant dans cette équation l'expression (91.2) on obtient après élimination de n

$$D = kTB. \qquad (91.3)$$

C'est la relation d'Einstein reliant le coefficient de diffusion à la mobilité de la particule.

§ 92. Interdiffusion dans les gaz

1. Soit un mélange de deux gaz dont les concentrations n_1 et n_2 varient le long de l'axe X. En supposant que la pression et la température du mélange gazeux sont constantes, la concentration totale $n = n_1(x) + n_2(x)$ est partout la même. Les flux de diffusion des constituants sont

$$\Gamma_1 = -D_{12}\frac{dn_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -D_{21}\frac{dn_2}{dx},$$

où D_{12} est le *coefficient de diffusion du gaz 1 dans le gaz 2* et D_{21} le *coefficient de diffusion du gaz 2 dans le gaz 1*. Du fait de ces flux de diffusion, au mouvement thermique vient se superposer un mouvement régularisé des gaz le long de l'axe X. Notons $\boldsymbol{u}_1$ et $\boldsymbol{u}_2$ les vitesses de ces mouvements. Conformément à la relation d'Einstein (91.3) le calcul des coefficients de diffusion D_{12} et D_{21} se ramène au calcul des mobilités des molécules du gaz. Nous allons utiliser cette méthode.

2. Calculons la mobilité B_1 des molécules du gaz 1. Considérons pour cela une molécule de ce gaz que nous désignerons par molécule 1. Commençons par résoudre le problème suivant. Quelle force constante $\boldsymbol{F}_1$ doit agir sur la molécule 1 pour assurer son mouvement régulier avec la vitesse constante $\boldsymbol{u}_1$? Une fois que cette force sera connue, on trouvera la mobilité B_1 à l'aide de la relation $\boldsymbol{u}_1 = B_1\boldsymbol{F}_1$. Il est évident que la force $\boldsymbol{F}_1$ doit être compensée en moyenne par les forces des chocs que subit la molécule 1. Pour faciliter le calcul de cette force nous pouvons négliger les variations spatiales des concentrations n_1 et n_2 et poser qu'elles sont constantes. On peut alors ne pas tenir compte des chocs de la molécule 1 avec les autres molécules du gaz 1. Comme elles se meuvent avec la même vitesse directionnelle $\boldsymbol{u}_1$, les collisions avec ces molécules ne peuvent

contribuer à la force que nous cherchons à calculer. Il suffit de tenir compte des collisions de la molécule 1 avec les molécules du gaz 2.

Soient z_{12} le nombre de chocs que subit par seconde la molécule 1 avec les molécules du gaz 2 et $\Delta \boldsymbol{p}_1$ la variation de son impulsion lors d'un choc. La variation totale par seconde de l'impulsion de la molécule 1 résultant de tous les chocs avec les molécules du second gaz est alors égale à $z_{12}\Delta \boldsymbol{p}_1$. Si on inverse le signe de cette quantité et si on prend sa moyenne sur la totalité des chocs, on doit obtenir la force $\boldsymbol{F}_1$. En général on ne peut remplacer la valeur moyenne du produit de deux grandeurs par le produit de leurs valeurs moyennes. Si pourtant on le fait, on ne fera apparaître qu'un coefficient numérique non essentiel de l'ordre de l'unité. Aussi pour simplifier on posera $\boldsymbol{F}_1 = -\overline{z_{12}}\,\langle \Delta \boldsymbol{p}_1\rangle$. Le nombre moyen de chocs $\overline{z_{12}}$ est donné par la formule (86.8). Lorsqu'on prend la moyenne de $\Delta \boldsymbol{p}_1$ on élimine automatiquement la partie liée au mouvement thermique. On peut donc ne pas tenir compte du mouvement thermique de la molécule 1 et écrire $\langle \Delta \boldsymbol{p}_1\rangle = m_1\langle \Delta \boldsymbol{u}_1\rangle$. On peut aussi bien négliger le mouvement thermique de la molécule 2 entrant en collision avec la molécule 1. Le problème se trouve ainsi ramené à l'étude du choc de deux molécules de masses m_1 et m_2 qui se meuvent avec les vitesses $\boldsymbol{u}_1$ et $\boldsymbol{u}_2$ dans un référentiel lié au laboratoire. La vitesse de déplacement du centre de masse de ces molécules est $\boldsymbol{V} = \dfrac{m_1\boldsymbol{u}_1 + m_2\boldsymbol{u}_2}{m_1+m_2}$. Si les molécules se comportent comme des billes parfaitement élastiques, leur diffusion dans un système de centre de masse doit présenter une symétrie sphérique (voir problème au § 87). Il en résulte que dans un système de centres de masse les vitesses moyennes de mouvement ordonné des molécules sont égales à zéro après choc. Par conséquent dans le référentiel lié au laboratoire chacune de ces vitesses sera égale à $\boldsymbol{V}$. La variation moyenne de la vitesse $\boldsymbol{u}_1$ lors du choc est égale à

$$\langle \Delta \boldsymbol{u}_1\rangle = \boldsymbol{V} - \boldsymbol{u}_1 = \frac{m_2(\boldsymbol{u}_2-\boldsymbol{u}_1)}{m_1+m_2}.$$

La force $\boldsymbol{F}_1$ est donc égale à

$$\boldsymbol{F}_1 = \bar{z}_{12}\,\frac{m_1m_2(\boldsymbol{u}_1-\boldsymbol{u}_2)}{m_1+m_2} = \bar{z}_{12}\mu(\boldsymbol{u}_1-\boldsymbol{u}_2), \tag{92.1}$$

où μ est la masse réduite.

On remarquera que si on avait considéré les chocs de la molécule 1 avec des molécules du gaz 1, on aurait obtenu une expression où m_2 serait remplacé par m_1 et $\boldsymbol{u}_1 - \boldsymbol{u}_2$ par $\boldsymbol{u}_1 - \boldsymbol{u}_1$, donc zéro. C'est une preuve supplémentaire de ce qu'on n'a pas à tenir compte des collisions entre molécules de même espèce.

Il nous reste à tenir compte de ce que $n_1\boldsymbol{u}_1 + n_2\boldsymbol{u}_2 = 0$. S'il n'en était pas ainsi, la concentration totale n ne serait pas constante, ce qui aurait déterminé un mouvement macroscopique de toute la masse gazeuse. On aura donc

$$\boldsymbol{F}_1 = \frac{n}{n_2}\,\mu\bar{z}_{12}\boldsymbol{u}_1,$$

et

$$B_1 = \frac{n_2}{n\mu\bar{z}_{12}}.$$

En y portant la valeur de $\overline{z_{12}}$ tirée de (86.8), on obtient

$$B_1 = \frac{1}{\mu n\sigma_{12}\sqrt{\overline{v_1^2}+\overline{v_2^2}}}. \tag{92.2}$$

En appliquant la relation d'Einstein (91.3), on trouve en définitive

$$D_{12} = D_{21} = \frac{kT}{\mu n \sigma_{12} \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}}. \tag{92.3}$$

On voit que ni n_1 ni n_2 ne figurent dans la formule (92.3), ce qui montre que *le coefficient d'interdiffusion des gaz ne dépend pas de la concentration des constituants du mélange gazeux.* Ce résultat est confirmé par l'expérience.

§ 93. Le mouvement brownien considéré comme un processus de diffusion

1. Au § 64 nous avons établi la théorie du mouvement brownien en nous fondant sur l'étude des mouvements d'*une seule particule*. On peut aussi étudier ce phénomène en assimilant l'ensemble des particules browniennes identiques contenues dans un liquide à un « gaz » occupant l'espace mis à sa disposition. S'il existe dans ce gaz des gradients de concentration, l'existence du mouvement brownien déterminera la diffusion des particules. On peut alors exprimer le coefficient de diffusion D en termes du carré moyen du déplacement d'une particule brownienne au cours d'un temps déterminé τ. En remplaçant D dans l'expression obtenue par son expression tirée de la relation d'Einstein (91.3), on retrouvera la formule fondamentale (64.4) de la théorie du mouvement brownien. C'est ce que nous nous proposons de faire dans ce paragraphe.

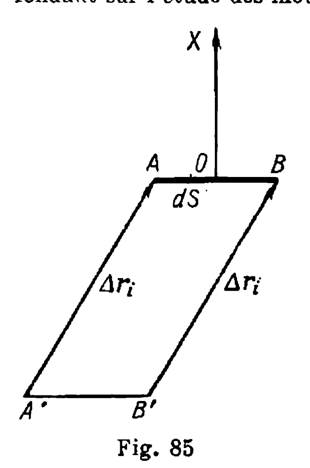


Fig. 85

Soit un liquide homogène au sein duquel, en l'absence de tout champ de forces extérieur, sont réparties des particules browniennes identiques dont la concentration $n(x)$ ne dépend que de la coordonnée X. Calculons le flux de diffusion Γ de ces particules à travers une section arbitraire normale à l'axe X. Considérons dans cette section un élément d'aire dS infiniment petit (fig. 85). Sélectionnons un groupe de particules browniennes dont le déplacement au cours du temps τ est décrit par le même vecteur $\Delta \mathbf{r}_i$. Posons que la concentration totale n des particules browniennes ainsi que leurs concentrations $n_i(x)$ dans chaque groupe sont grandes. Le nombre dN_i de particules du i-ème groupe traversant l'aire élémentaire dS dans le temps τ sera égal au nombre de particules contenues dans le cylindre oblique $ABB'A'$ de base AB et de génératrice $\Delta \mathbf{r}_i$, i.e.

$$dN_i = \int n_i(x)\, dV.$$

Si on pose que les dimensions linéaires de l'aire dS sont petites par rapport à $\Delta \mathbf{r}_i$, le volume élémentaire dV se laisse représenter par le produit $dS dx$, ce qui permet d'écrire

$$dN_i = dS \int n_i(x)\, dx = dS \int_{-\Delta x_i}^{0} n_i(x_0 + \xi)\, d\xi,$$

où x_0 est la coordonnée du centre O de l'aire dS. En prenant τ et par suite Δx_i petits, on peut développer la fonction $n_i(x_0 + \xi)$ en série suivant les puissances

de ξ en ne gardant que le terme linéaire. On obtient ainsi

$$dN_i = n_i(0)\,dS\int_{-\Delta x_i}^{0} d\xi + \left(\frac{dn_i}{dx}\right)_{x=x_0} dS\int_{-\Delta x_i}^{0}\xi\,d\xi,$$

et après intégration

$$dN_i = dS\left[n_i\,\Delta x_i - \frac{1}{2}\,\frac{dn_i}{dx}\,(\Delta x_i)^2\right].$$

En admettant que la concentration n_i et sa dérivée dn_i/dx correspondent au centre de l'aire dS, on peut omettre x_0.

L'excédent dN de particules browniennes traversant l'aire dS suivant le sens positif de l'axe X sur celles qui se déplacent dans le sens inverse, s'obtient en sommant l'expression ci-dessus sur tous les groupes de particules:

$$dN = dS\sum_i n_i\Delta x_i - \frac{dS}{2}\sum_i \frac{dn_i}{dx}\,(\Delta x_i)^2.$$

La valeur moyenne de la première somme est égale à zéro puisque la concentration n_i est prise au centre de l'aire dS et que les déplacements des particules browniennes dans les sens positif et négatif sont équiprobables. Pour calculer la deuxième somme on remarquera que par définition de la moyenne

$$n\,\langle\Delta x^2\rangle = \sum n_i\,(\Delta x_i)^2.$$

Or les quantités Δx_i, étant des paramètres indépendants, ne dépendent pas de x. Le carré moyen du déplacement $\langle\Delta x^2\rangle$ ne peut non plus dépendre de x puisqu'il n'y a pas de champ de forces et que le liquide est homogène. En dérivant la relation précédente par rapport à x on obtient

$$\langle\Delta x^2\rangle\,\frac{dn}{dx} = \sum \frac{dn_i}{dx}\,(\Delta x_i)^2.$$

La valeur moyenne $d\overline{N}$ est

$$d\overline{N} = -dS\,\frac{\langle\Delta x^2\rangle}{2}\,\frac{dn}{dx}.$$

Le flux de diffusion moyen des particules browniennes Γ s'obtient en divisant $d\overline{N}$ par dS et par τ:

$$\Gamma = -\frac{\langle\Delta x^2\rangle}{2\tau}\,\frac{dn}{dx}. \tag{93.1}$$

Ce résultat montre que l'égalisation des concentrations des particules browniennes peut être considérée comme un *processus de diffusion* avec un coefficient de diffusion

$$D = \frac{1}{2}\,\frac{\langle\Delta x^2\rangle}{\tau}. \tag{93.2}$$

2. Comme par définition le coefficient de diffusion D ne peut dépendre du choix arbitraire du temps τ, la formule (93.2) montre déjà que $\langle\Delta x^2\rangle \sim \tau$. Cette dépendance fut soumise à la vérification expérimentale par Perrin (cf. § 64). A l'aide de la formule (91.3) on obtient

$$\langle\Delta x^2\rangle = 2kTB\tau. \tag{93.3}$$

C'est la formule fondamentale de la théorie du mouvement brownien. Elle ne se distingue de la formule (64.4) que par les notations utilisées. Il est vrai que la formule (64.4) concerne les déplacements successifs qu'effectue à des intervalles

de temps égaux *une seule et même particule*, tandis que la formule (93.3) se rapporte au cas où une *multitude de particules browniennes* se déplacent en même temps. Comme le liquide est supposé homogène et les particules identiques, les déplacements donnés par les deux formules sont essentiellement les mêmes.

En introduisant le carré moyen du déplacement total d'une particule brownienne on trouve

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\tau}. \qquad (93.4)$$

3. Il est évident que les formules (93.2) et (93.4) sont applicables à la diffusion des molécules d'un gaz ou d'un liquide. Mais dans ces cas il est impossible d'utiliser ces formules pour un calcul exact des coefficients de diffusion, car il faudrait connaître pour cela la valeur exacte du carré moyen du déplacement de la molécule au cours du temps τ. On ne peut donc procéder qu'à des évaluations approchées. Evaluons, par exemple, le coefficient d'autodiffusion des molécules d'un gaz à l'aide de la formule (93.4). Nous poserons pour simplifier que les intervalles de temps entre les chocs successifs d'une molécule sont tous égaux à τ et que les déplacements de la molécule entre deux chocs successifs sont égaux à $\lambda = \bar{v}\tau$. En portant $\langle \Delta r^2 \rangle = \lambda^2$ dans (93.4) on obtient

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau} = \frac{\lambda \bar{v} \tau}{6\tau} = \frac{1}{6} \lambda \bar{v}.$$

Ce résultat diffère de la formule (90.3) par le facteur numérique 1/2.

§ 94. Diffusion thermique dans les gaz

1. Si les extrémités d'un tube rectiligne contenant un mélange homogène de deux gaz différents sont portées à des températures différentes, on voit apparaître le long du tube des flux de diffusion de ces gaz ayant des sens opposés. Le sens des flux de diffusion se laisse déterminer par la règle suivante. Si les masses m_1 et m_2 des molécules sont suffisamment différentes, les molécules de plus grande masse cherchent à se concentrer dans les parties froides du tube et les molécules légères dans les parties chaudes. Si les masses m_1 et m_2 sont peu différentes, mais les dimensions des molécules sont nettement différentes, les molécules les plus grandes s'accumulent dans la partie la plus froide du tube et les plus petites dans sa partie chaude. Ce phénomène s'appelle *diffusion thermique* (ou *thermodiffusion*).

Du point de vue phénoménologique l'établissement d'un flux de particules dans un gradient de température résulte tout naturellement de chocs entre molécules d'espèces différentes. Il est cependant fort difficile de donner une interprétation plus concrète de la diffusion thermique, et ce pour des raisons de caractère fondamental. Le sens du flux de diffusion dépend essentiellement de la nature des interactions entre les molécules. Si on assimile, par exemple, les molécules à des centres de force dont la répulsion mutuelle est régie par une loi telle que $F \sim 1/r^{\nu}$, la théorie rigoureuse de l'effet montre que les sens des flux de diffusion thermique

doivent s'inverser lors du passage par la valeur $\nu = 5$. Pour $\nu = 5$ la diffusion thermique disparaît. Notons que Maxwell adopta la loi $F \sim 1/r^5$, car les calculs s'en trouvent simplifiés au point de devenir faisables.

C'est pour cela qu'il ne remarqua pas l'existence de la diffusion thermique. Cet effet fut théoriquement prévu en 1917, d'une part, par Enskog, et d'autre part par Chapman. Au cours de la même année, Chapman et Dootson en firent l'étude expérimentale. Les théories rigoureuses de la thermodiffusion élaborées par Enskog et Chapman sont tellement compliquées que nous nous abstiendrons de les exposer. D'autre part, toute simplification de la théorie conduit à des résultats décevants. L'effet de la diffusion thermique dans les liquides fut découvert vers le milieu du XIX[e] siècle.

2. La diffusion thermique a pour résultat une séparation partielle des gaz du mélange et par suite l'apparition de gradients de concentration des constituants. L'établissement de gradients de concentration provoque l'interdiffusion des constituants qui s'oppose à leur séparation par thermodiffusion. Si les extrémités du tube contenant le mélange gazeux sont maintenues à des températures constantes, il s'y établira en fin de compte un état stationnaire caractérisé par une répartition bien déterminée de la température et de la concentration. Soit un tube contenant un mélange homogène à 50 % de molécules O_2 et 50 % de molécules N_2; les extrémités du tube se trouvent l'une à 0 °C et l'autre à 500 °C. L'expérience montre que le régime stationnaire correspond à une teneur de 50,27 % de N_2 et de 49,73 % de O_2 dans la région chaude, et de 49,73 % de N_2 et de 50,27 % de O_2 dans la région froide.

Considérons un mélange gazeux des constituants 1 et 2. En présence d'un gradient de température et d'un gradient de concentration, le flux des particules du gaz 1 est donné par l'expression

$$\Gamma_1 = -nD_{12}\frac{dc_1}{dx} + n\frac{D_T}{T}\frac{dT}{dx}, \tag{94.1}$$

où $c_1 = n_1/n = n_1/(n_1 + n_2)$ est la concentration relative du constituant 1, D_{12} le coefficient de diffusion, D_T le *coefficient de thermodiffusion*. On peut écrire le flux Γ_1 sous la forme suivante:

$$\Gamma_1 = -nD_{12}\left(\frac{dc_1}{dx} - \frac{k_T}{T}\frac{dT}{dx}\right). \tag{94.2}$$

La quantité $k_T = D_T/D_{12}$ s'appelle *rapport de thermodiffusion*. En régime stationnaire on a dans un tube fermé $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$, par suite

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{k_T}{T}\frac{dT}{dx}.$$

En posant k_T = const, on obtient par intégration

$$c_1(T)-c_1(T_0)=k_T \ln\frac{T}{T_0}. \qquad (94.3)$$

La différence des concentrations $c_1(T) - c_1(T_0)$ correspondant aux températures T et T_0 s'appelle *séparation*. Généralement k_T ne dépend presque pas de la température mais varie notablement avec la composition du mélange gazeux; par suite la formule (94.3) n'est valable que si l'inhomogénéité de la composition dans le vase est petite.

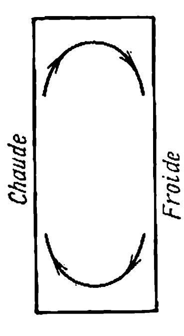


Fig. 86

3. En associant la diffusion thermique (comme dans le cas de l'interdiffusion ordinaire) à la convection thermique, on crée un procédé pratique pour la *séparation des isotopes*. Cette méthode fut imaginée et réalisée en 1938 par Clusius et Dickel. Le principe en est très simple. Considérons une boîte rectangulaire fermée de grande hauteur placée verticalement et contenant un mélange de deux gaz (fig. 86). Les faces opposées de la boîte sont maintenues à des températures différentes. Par suite de la diffusion thermique, le gaz léger se rassemble près de la paroi chaude et le gaz lourd près de la paroi froide. A l'état stationnaire la différence des concentrations de chaque constituant à proximité des parois chaude et froide est donnée par la formule (94.3). Le gaz enrichi en constituant léger et occupant la région chaude s'élèvera dans la partie supérieure de la boîte, et le gaz enrichi en constituant lourd descendra au fond de la boîte du côté de la paroi froide (convection thermique). Ainsi dans la partie supérieure se concentre le constituant léger et dans la partie inférieure le constituant lourd. En pratique on utilise des tubes cylindriques verticaux de 5 à 10 mètres de longueur et d'un diamètre ~10 mm. Le long de l'axe du tube on tend un fil de platine que l'on chauffe à 1000-1700 °C en y faisant passer un courant électrique. Le fil de platine joue le rôle de la paroi chaude et la surface intérieure du tube celui de la paroi froide. En superposant un certain nombre de tubes on réalise une *colonne séparatrice*. Le gaz enrichi en composant léger passe dans le tube se trouvant au-dessus, s'y enrichit encore en constituant léger, passe dans le tube suivant et ainsi de suite.

§ 95. Effets observés dans les gaz raréfiés

1. *Lorsque la longueur de libre parcours moyen λ est comparable à une dimension linéaire caractéristique d du récipient contenant le gaz ou la dépasse, on dit que le gaz est raréfié ou encore que dans le*

récipient règne le vide. A la pression atmosphérique l'air d'un local n'est pas raréfié puisque $\lambda \sim 10^{-5}$ cm. Mais si on considère l'air contenu dans un récipient dont les dimensions linéaires sont inférieures à 10^{-5} cm (pores dans le bois et dans divers autres matériaux), on dira que l'air s'y trouvant est raréfié (état de vide).

On distingue trois états de vide: 1) vide *faible* lorsque λ est plus petit mais peu différent de la dimension caractéristique d du vase; 2) vide *moyen* correspondant au cas où λ est comparable à d; 3) vide *poussé* correspondant au cas où λ est beaucoup plus grand que d. Un gaz se trouvant dans les conditions d'un vide poussé est dit *évanescent*.

Dans les gaz denses $\lambda \ll d$ et leur comportement est déterminé pour l'essentiel par les chocs entre les molécules gazeuses. Dans tout ce qui précède on n'avait en vue que ce cas-là (exception faite du point 8 du § 89). Dans l'autre cas limite du gaz évanescent, les chocs entre molécules sont rares et leur influence devient négligeable. Le rôle principal y revient aux chocs des molécules contre les parois du vase. Nous l'avons déjà montré lors de l'étude de la variation des coefficients de frottement interne et de conductibilité thermique en fonction de la densité du gaz (cf. § 89, pt. 8).

Dans le vide poussé aucun courant de convection ne peut apparaître parce que les chocs entre molécules sont pratiquement exclus et que celles-ci ne font que se déplacer indépendamment les unes des autres d'une paroi à une autre. C'est l'étude théorique du vide moyen lorsque $\lambda \sim d$ qui présente le plus de difficultés.

2. **Effusion des gaz raréfiés.** Soit un vase divisé par une paroi en deux compartiments A et B. Le compartiment A est rempli de gaz et le compartiment B est vide. Considérons un élément s sur la surface de la paroi de séparation. Le nombre de molécules heurtant par seconde cet élément de surface est donné par la formule (75.5) ou (75.6), donc

$$N = \frac{1}{4}n\bar{v}s = ns\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = C\frac{Ps}{\sqrt{mT}}, \tag{95.1}$$

où C est une constante égale à $\sqrt{\frac{1}{2\pi k}}$. Perçons dans la paroi un orifice d'aire s. Quel sera le nombre de molécules s'échappant par seconde du compartiment A dans le compartiment B? La réponse à cette question dépend des dimensions de l'orifice, de l'épaisseur de la paroi et de la longueur de libre parcours moyen λ.

Pour des pressions ordinaires et une dimension pas trop petite de l'orifice, la longueur de libre parcours moyen est très petite par rapport aux dimensions de l'orifice. Dans ces conditions il s'établit à proximité de l'orifice un mouvement collectif ordonné des molécules de gaz, dirigé vers l'orifice. On peut l'assimiler à un

écoulement hydrodynamique déterminé par l'existence dans le gaz d'une différence de pression. A proximité de l'orifice, les distributions de la concentration et des vitesses des molécules seront essentiellement différentes de celles qui existeraient en l'absence de l'orifice. La formule (95.1) ne s'applique pas à ce cas car elle avait été établie pour un mouvement moléculaire désordonné. Mais si les dimensions de l'orifice et l'épaisseur de la paroi sont petites par rapport à λ, les chocs entre molécules ne comptent plus et le rôle essentiel revient aux chocs des molécules contre les parois du vase. Si l'orifice pratiqué dans la paroi de séparation est petit, l'aire des parois sur lesquelles tombent les molécules n'en sera modifiée que de façon négligeable et n'aura aucune répercussion sur la distribution de la concentration et des vitesses des molécules dans tout le vase, y compris près de l'orifice. La formule (95.1) est alors valable.

On appelle *effusion* le flux de molécules de gaz à travers l'orifice pratiqué dans la paroi, à condition que les dimensions de l'orifice et l'épaisseur de la paroi soient petites vis-à-vis de la longueur de libre parcours λ.

Supposons maintenant que de part et d'autre de la paroi de séparation se trouve un même gaz, mais à des pressions et des températures différentes. Si le gaz se trouve à l'état d'un vide poussé, on observera deux courants d'effusion, l'un dirigé de A vers B, l'autre dirigé en sens inverse. Puisque les chocs entre molécules sont exclus, ces deux courants sont indépendants l'un de l'autre. Le nombre de molécules passant par seconde à travers l'orifice s de A vers B est donc

$$N=\frac{Cs}{\sqrt{m}}\left(\frac{P_A}{\sqrt{T_A}}-\frac{P_B}{\sqrt{T_B}}\right), \tag{95.2}$$

où P_A, P_B, T_A, T_B sont les pressions et les températures du gaz dans A et dans B. A l'état d'équilibre les nombres moyens des molécules contenues dans les compartiments A et B restent constants, de sorte que $N = 0$, ce qui implique que

$$\frac{P_A}{\sqrt{T_A}}=\frac{P_B}{\sqrt{T_B}}. \tag{95.3}$$

Considérons encore le cas où les compartiments A et B sont occupés par des gaz différents: dans A se trouve le gaz 1 dont les molécules ont la masse m_1 et dans B se trouve le gaz 2 de masse moléculaire m_2. Par effusion le gaz 1 pénètre dans le compartiment B et le gaz 2 dans le compartiment A. Soient $P_{1,A}$ et $P_{1,B}$ les pressions partielles du gaz 1 dans les deux compartiments. Pour le gaz 2 on aura $P_{2,A}$ et $P_{2,B}$. Le flux du gaz 1 allant de A vers B

est

$$N_1=\frac{Cs}{\sqrt{m_1}}\left(\frac{P_{1,A}}{\sqrt{T_A}}-\frac{P_{1,B}}{\sqrt{T_B}}\right).$$

Le flux du gaz 2 allant en sens inverse est

$$N_2=\frac{Cs}{\sqrt{m_2}}\left(\frac{P_{2,B}}{\sqrt{T_B}}-\frac{P_{2,A}}{\sqrt{T_A}}\right).$$

A l'instant initial où $P_{2,A} = P_{1,B}$

$$\frac{N_1}{N_2}=\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\sqrt{\frac{T_B}{T_A}}\frac{P_1}{P_2}. \qquad (95.4)$$

Dans le cas particulier où les températures et les pressions initiales seraient les mêmes dans les deux compartiments

$$\frac{N_1}{N_2}=\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}.$$

Toutes choses égales d'ailleurs, les flux d'effusion sont inversement proportionnels aux racines carrées des masses des molécules.

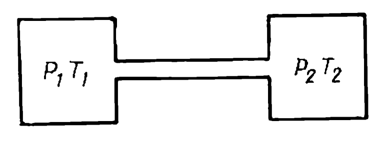


Fig. 87

Ce résultat est mis à profit pour la séparation des isotopes; cette méthode utilise l'effusion à travers une membrane perforée.

3. **Effusion thermique.** Soient deux vases 1 et 2 reliés par un tube (fig. 87) que l'on maintient à des températures différentes T_1 et T_2. Si la section droite du tube est très grande par rapport à la longueur de libre parcours, on peut considérer le gaz comme un milieu continu. La condition d'équilibre a dans ce cas un caractère hydrodynamique: les pressions P_1 et P_2 dans les deux vases doivent être égales. Dans le cas contraire où la longueur de libre parcours est très grande par rapport aux dimensions transversales du tube, l'approche hydrodynamique n'est plus adéquate. La condition d'équilibre consiste alors dans l'égalité des nombres moyens des molécules traversant le tube dans les deux sens. Cette condition conduit à la relation (95.3) qui avec les nouvelles notations s'écrit:

$$\frac{P_1}{\sqrt{T_1}}=\frac{P_2}{\sqrt{T_2}}. \qquad (95.5)$$

Il en résulte que si les températures T_1 et T_2 sont différentes, les pressions P_1 et P_2 doivent être différentes à l'équilibre.

Considérons maintenant un vase séparé par une cloison poreuse en deux compartiments maintenus à des températures T_1 et T_2 différentes. Les dimensions des pores sont petites par rapport à la longueur de libre parcours. (En général les cloisons poreuses satisfont à cette condition dès la pression atmosphérique.) La relation (95.5) est alors valable et permet de conclure que si initialement les pressions P_1 et P_2 étaient égales, le gaz doit s'écouler du compartiment se trouvant à plus basse température dans le compartiment plus chaud. Cet effet est l'*effusion thermique* ou *effet Knudsen* (1871-1949).

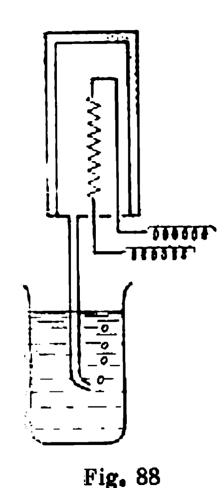


Fig. 88

Pohl (né en 1884) imagina une expérience de démonstration de cet effet. On prend un vase poreux en argile non cuite, à l'intérieur duquel se trouve un élément chauffant à résistance électrique (fig. 88). L'air renfermé dans le vase poreux peut s'en échapper à travers un tube de verre dont l'extrémité inférieure plonge dans un vase d'eau. Comme à l'intérieur du vase poreux la température est plus haute que celle de l'air ambiant, celui-ci est continuellement aspiré à l'intérieur du vase, ce qui augmente la pression qui y règne. L'excédent d'air est constamment expulsé à travers le tube de verre et on voit monter des bulles d'air dans le verre d'eau.

L'effusion thermique joue un rôle important dans différents phénomènes naturels. Pendant le jour la surface terrestre est réchauffée par le rayonnement solaire. L'air contenu dans les couches terrestres profondes s'en échappe à travers les capillaires et est entraîné par le vent. Pendant la nuit les couches superficielles du sol se refroidissent et il s'établit un flux d'air allant de la surface vers la profondeur du sol. Ainsi s'effectue l'échange d'air assurant un développement normal des plantes.

4. Il n'est pas facile de justifier la condition (95.5). Elle serait évidente si le tube reliant les vases était infiniment court. On aurait pu l'assimiler alors à un petit orifice pratiqué dans la paroi de séparation des vases 1 et 2. Mais si le tube est long, la situation devient plus compliquée. Posons que le tube est cylindrique et que $N_1 = 1/4\ n_1\bar{v}_1 s$ particules y pénètrent par seconde par son extrémité gauche. Une partie de ces particules subissent des réflexions et retournent dans le vase 1, le restant parvient dans le vase 2. Représentons le nombre de ces dernières particules par $N_{12} = 1/4\ n_1\bar{v}_1 s\alpha_{12}$, où α_{12} est le « coefficient de transmission » dans le sens allant du vase 1 au vase 2. En sens inverse passent $N_{21} = 1/4\ n_2\bar{v}_2\alpha_{21}$ particules, où α_{21} est le coefficient de transmission dans le sens allant du vase 2 au vase 1. En régime stationnaire $N_{12} = N_{21}$, donc

$$\alpha_{12}n_1\bar{v}_1 = \alpha_{21}n_2\bar{v}_2. \qquad (95.6)$$

Il s'agit de démontrer que $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ et c'est là que réside la difficulté. Les consi-

dérations suivantes semblent démontrer la justesse de cette relation. Le coefficient de transmission d'un gaz très raréfié à travers le tube ne peut dépendre de la pression du gaz puisqu'il n'y a pratiquement pas de collisions entre ses molécules; ces dernières n'entrent en collision qu'avec les parois du tube. Il est beaucoup plus difficile de mettre en évidence le rôle de la température. Les valeurs des coefficients α_{12} et α_{21} dépendent de la nature des interactions des molécules lors de leurs chocs contre la paroi. Supposons qu'après une ou plusieurs collisions avec la paroi les molécules de gaz arrivent à l'équilibre thermique avec la paroi, leurs réflexions étant isotropes. Si cette hypothèse correspond à la réalité, la part relative des molécules éliminées du faisceau par réflexion ne doit dépendre que de la température de leurs points d'impact, quelle que soit la direction de propagation du faisceau. Un faisceau se propage dans le sens des températures croissantes et l'autre dans le sens des températures décroissantes. La succession des points d'impact des molécules sur les parois du tube où elles se réfléchissent et s'éliminent du faisceau est inverse pour les deux faisceaux. Mais comme ce fait ne peut influer sur la perte de particules résultant de toutes les réflexions, on doit avoir $\alpha_{12} = \alpha_{21}$. Ainsi la formule (95.6) se réduit à

$$n_1\bar{v}_1 = n_2\bar{v}_2. \tag{95.7}$$

Cette relation se ramène aisément à la formule (95.5). Le fait que la loi (95.5) est confirmée par l'expérience constitue une preuve expérimentale de la relation $\alpha_{12} = \alpha_{21}$.

5. Effusion isotherme à travers une paroi poreuse. Soit un vase divisé en deux compartiments par une paroi poreuse, chacun des compartiments renfermant un gaz différent; les pores sont petits par rapport à la longueur de libre parcours. Si les pressions et les températures des deux gaz sont égales, la formule (95.5) se trouve vérifiée. Si $m_1 > m_2$, on a $N_1 < N_2$, ce qui signifie que le gaz léger traverse la paroi poreuse plus rapidement que ne le fait le gaz lourd. C'est l'effet d'*effusion isotherme à travers une paroi poreuse.*

Prenons un pot A en argile poreuse relié par un tube en caoutchouc C à un manomètre en U à eau M et recouvrons-le d'un verre B de plus grand diamètre (fig. 89). Faisons passer entre les deux récipients un courant d'hydrogène au moyen d'un tube de caoutchouc D. Par effusion isotherme l'hydrogène pénètre dans le pot poreux plus rapidement que l'air qu'il contenait ne s'en échappe. Le manomètre indique une augmentation de la pression régnant à l'intérieur du pot. Si on enlève le verre recouvrant le pot, on constatera que la pression à l'intérieur du pot diminuera jusqu'à devenir plus petite que la pression de l'air ambiant.

6. Glissement thermique. Soit un corps dont la surface est chauffée de manière non uniforme. On supposera pour simplifier que la surface du corps est plane et que la température augmente dans le sens de l'axe X (fig. 90). Le gaz qui baigne la surface s'échauffe également de manière non uniforme. Lorsque les molécules du gaz se réfléchissent sur le corps, elles lui transmettent une impulsion normale et une impulsion tangentielle. Mais comme les molécules venant de la droite possèdent des vitesses thermiques plus grandes,

elles transmettent au corps des impulsions tangentielles plus grandes que celles que lui transmettent les molécules venant de la gauche. Il apparaît ainsi une composante tangentielle d'une force appliquée au corps et dirigée de droite à gauche. D'après la troisième loi de

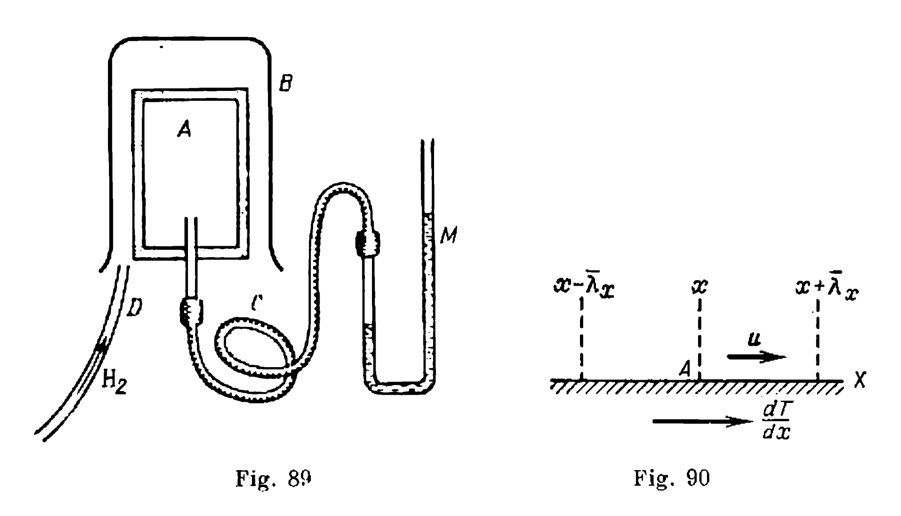


Fig. 89 Fig. 90

Newton, la couche de gaz adjacente au corps doit être soumise à une force égale et opposée. Le gaz sera mis en mouvement dans le sens de l'axe X, i.e. dans le sens des températures croissantes. Cet effet s'appelle *glissement thermique.*

Il est facile d'évaluer la vitesse u du gaz lorsque le processus de glissement thermique devient stationnaire. Notons $\bar{v}_x$ la valeur moyenne du module de la composante x de la vitesse thermique d'une molécule de gaz, et $\bar{\lambda}_x$ la valeur moyenne du module de la projection sur l'axe X de la longueur de libre parcours. Considérons un point A quelconque de la surface de coordonnée x. Pour déterminer le transfert de l'impulsion au point A on peut raisonner comme si toutes les molécules arrivant au point A avaient subi leurs dernières collisions sur les plans $x+\bar{\lambda}_x$ et $x-\bar{\lambda}_x$ (cf. § 89, pt. 2). Si u est la vitesse de glissement du gaz, les valeurs moyennes de la vitesse des molécules suivant l'axe X seront égales dans ces plans respectivement à $\bar{v}_x(x+\bar{\lambda}_x)-u$ et à $\bar{v}_x(x-\bar{\lambda}_x)+u$. En régime de glissement permanent il n'y aura plus d'échange d'impulsion tangentielle entre le gaz et le corps, ce qui implique que

$$\bar{v}_x(x+\bar{\lambda}_x)-u=\bar{v}_x(x-\bar{\lambda}_x)+u,$$

d'où

$$u=\bar{\lambda}_x\frac{d\bar{v}_x}{dx}.$$

On a évidemment $\overline{\lambda^2}=\overline{\lambda_x^2}+\overline{\lambda_y^2}+\overline{\lambda_z^2}=3\overline{\lambda_x^2}$. Sans commettre d'erreur grossière, on peut poser $\bar{\lambda}_x=\lambda/\sqrt{3}$. D'autre part, $m\overline{v_x^2}\approx kT$. En utilisant ces relations

on obtient

$$u \approx \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{k}{3mT}} \frac{dT}{dx} \approx \frac{\lambda}{3} \sqrt{\frac{k}{mT}} \frac{dT}{dx}. \qquad (95.8)$$

Il en découle que le glissement thermique ne devient notable que dans les gaz raréfiés puisque $\lambda \sim 1/P$.

7. Effet radiométrique. *L'effet radiométrique consiste en ce que tout corps chauffé de manière non uniforme et placé dans un gaz raréfié se met spontanément en mouvement dirigé du côté chaud vers le côté froid.* On réalise généralement l'échauffement non uniforme d'un corps en irradiant l'une de ses faces, d'où le nom de l'effet. Les forces qui mettent le corps en mouvement sont appelées *forces radiométriques*; on en distingue deux suivant leurs origines.

La première force radiométrique est due au glissement thermique du gaz qui se déplace des régions moins chaudes du corps vers les régions plus chaudes. Par suite de la viscosité, ce mouvement entraîne une masse de gaz adjacente au corps (cf. fig. 91 où on a représenté en coupe l'écoulement du gaz autour d'une plaque dont la face chaude est noircie). En vertu de la loi de la conservation de l'impulsion, le corps se met à exécuter un mouvement dirigé en sens inverse, i.e. la face froide en avant. Si le corps se met en mouvement, c'est qu'il est soumis à une force agissant suivant cette direction. C'est l'existence de cette force qui explique le dépôt de la poussière sur les murs froids auprès des batteries de chauffage central, car elle déplace les poussières en suspension dans l'air dans le sens allant des corps chauds vers les corps froids.

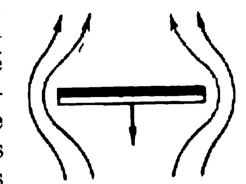


Fig. 91

La deuxième force radiométrique a une origine différente. Lorsque les molécules de gaz sont réfléchies par la face chauffée du corps, elles lui communiquent une impulsion plus grande que celle que lui communiquent les molécules se réfléchissant sur sa face froide. Ainsi apparaît une force radiométrique dirigée de la face chaude du corps vers sa face froide.

La première force prédomine dans les gaz faiblement raréfiés, elle varie en raison inverse de la pression, comme le montre la formule (95.8). Dans les gaz fortement raréfiés, c'est la deuxième force qui joue le rôle principal; elle est proportionnelle à la pression. Dans la gamme des pressions intermédiaires se manifestent les deux forces.

Pour observer commodément l'effet radiométrique aux basses pressions, on utilise le *radiomètre de Crookes* (1832-1919). La partie principale de cet appareil est constituée par des ailettes en mica attachées à un petit dôme reposant sur l'extrémité d'une aiguille.

Les ailettes peuvent tourner pratiquement sans éprouver de résistance autour d'un axe vertical. L'une des faces des ailettes est noircie et l'équipage est placé sous une cloche à vide en verre. Lorsqu'on l'éclaire, les ailettes se mettent à tourner la face non noircie en avant.

PROBLÈME

On utilise l'effusion isotherme d'un gaz à travers une paroi poreuse (dont les pores sont petits par rapport à la longueur de libre parcours) pour la séparation des isotopes. Un mélange naturel d'isotopes est placé dans un vase à parois poreuses. Le gaz qui a traversé les pores du vase par effet d'effusion est évacué dans un récipient spécial, puis soumis à plusieurs cycles successifs d'effusion jusqu'à obtention du taux de séparation requis. Calculer le nombre de cycles d'effusion nécessaires pour que le rapport des concentrations des isotopes léger et lourd augmente de 10 fois; les masses des molécules des isotopes sont μ_1 et μ_2.

Réponse. $N \geqslant \frac{2}{\lg \frac{\mu_2}{\mu_1}}$.

§ 96. Écoulement moléculaire d'un gaz évanescent à travers un tube rectiligne

1. L'écoulement d'un gaz très raréfié à travers un tube diffère notablement de l'écoulement à la Poiseuille d'un liquide visqueux ou d'un gaz dense. Cela tient à ce que l'écoulement d'un gaz très raréfié n'est déterminé que par les chocs de ses molécules contre les parois du tube, les chocs entre molécules n'ayant aucune importance. L'écoulement d'un gaz évanescent présente la particularité suivante. Le mouvement des molécules du gaz entrant dans le tube par l'une de ses extrémités est absolument indépendant du mouvement des molécules entrant par l'autre extrémité. Le flux total de molécules à travers le tube se laisse représenter comme la différence de deux flux indépendants s'écoulant dans des sens contraires. Lorsque l'écoulement satisfait à cette condition on dit que c'est un *écoulement moléculaire* ou un *écoulement de Knudsen.*

2. Considérons l'écoulement moléculaire permanent à travers un tube dont la longueur l est très grande par rapport à sa dimension transversale a. (Si le tube est cylindrique a désignera son rayon.)

Supposons d'abord que N_1 molécules entrent par seconde par un bout du tube et qu'à l'autre extrémité on maintient un état de vide parfait. Il s'agit de calculer le nombre N de molécules qui traversent le tube et en sortent par sa deuxième extrémité. Le nombre N dépend essentiellement du caractère de la réflexion des molécules contre les parois du tube. Si les parois du tube étaient absolument lisses et si la réflexion des molécules était régulière, la totalité des N_1 molécules ayant pénétré dans le tube en seraient sorties par l'autre bout: $N = N_1$. En réalité cela ne se produit jamais et

une part importante de molécules rebroussent chemin après avoir heurté la paroi. Les considérations de dimensions permettent de déterminer la forme de la relation reliant N à N_1 et aux paramètres du tube. La nature de l'effet implique qu'il doive y exister une liaison fonctionnelle entre les quantités N, N_1, a, l. Avec ces quantités on peut composer deux combinaisons indépendantes sans dimension: N/N_1 et a/l. Lors de l'écoulement le long du tube, l'une de ces combinaisons doit être fonction de l'autre: $N/N_1 = f(a/l)$, de sorte que

$$N = N_1 f\left(\frac{a}{l}\right).$$

La fonction $f\left(\frac{a}{l}\right)$ dépend de la configuration de la section droite du tube et du caractère des réflexions des molécules sur les parois. Il est évident que $f(0) = 0$, puisque pour $a = 0$ le flux sortant N s'annule, quelle que soit la valeur de N_1. En admettant que la fonction $f\left(\frac{a}{l}\right)$ peut être développée en série de puissances, on en fera le développement et on n'en conservera que le terme linéaire:

$$N = CN_1 \frac{a}{l},$$

où C est une constante dont la valeur dépend de la géométrie de la section droite du tube et du caractère des réflexions des molécules sur ses parois. La constante C dépend notamment de l'allure de la variation de la température de la paroi le long du tube.

Supposons maintenant que N_1 molécules entrent par seconde par un bout du tube, et N_2 molécules par l'autre bout. Les deux flux étant indépendants l'un de l'autre, la section droite du tube sera traversée par un nombre de molécules

$$N = C\frac{a}{l}(N_1 - N_2). \tag{96.1}$$

Supposons que le tube relie deux vases. Dans le premier vase on maintient la pression P_1 et la température T_1 et dans le second la pression P_2 et la température T_2. En notant respectivement n_1 et n_2 les concentrations des molécules dans les vases 1 et 2, on a

$$N_1 = 1/4\, Sn_1\bar{v}_1,\quad N_2 = 1/4\, Sn_2\bar{v}_2,$$

où S est l'aire de la section droite du tube.

A l'aide des relations $\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}}$ et $P = nkT$, mettons l'expression pour N sous la forme

$$N = A\frac{a^3}{l\sqrt{m}}\left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}\right), \tag{96.2}$$

où A est une nouvelle constante:

$$A=\frac{C}{\sqrt{2\pi k}}\,\frac{S}{a^2}. \qquad (96.3)$$

Pour la masse de gaz s'écoulant par seconde à travers la section droite du tube on obtient

$$Q=A\sqrt{m}\,\frac{a^3}{l}\left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}}-\frac{P_2}{\sqrt{T_2}}\right). \qquad (96.4)$$

3. Pour évaluer les coefficients numériques C et A on fera appel à un raisonnement élémentaire. Considérons un tube de section circulaire en supposant que la température du gaz y est partout la même. L'écoulement du gaz à travers le tube peut être assimilé à un processus de diffusion, ce qui permet d'écrire $N = -DS\,dn/dx$, où $D = 1/3\,\lambda\bar{v}$ est le coefficient de diffusion (l'axe X coïncide avec l'axe du tube). En régime permanent N = const, donc dn/dx = = const. Par conséquent $dn/dx = (n_2 - n_1)/l$, et

$$N=\frac{1}{3}\,\lambda\bar{v}S\,\frac{n_1-n_2}{l}.$$

Pour l'écoulement de Knudsen on peut négliger les chocs entre les molécules. La longueur de libre parcours sera alors complètement déterminée par les chocs des molécules contre les parois du tube et sera de l'ordre du diamètre $2a$ du tube. En adoptant cette valeur, nous obtenons

$$N=\frac{2}{3}\,a\bar{v}S\,\frac{n_1-n_2}{l},$$

ou

$$N=\frac{8}{3}\,\frac{a}{l}\,(N_1-N_2). \qquad (96.5)$$

La comparaison de cette formule avec (96.1) montre que pour un tube de section circulaire

$$C=\frac{8}{3},\quad A=\frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{2k}}. \qquad (96.6)$$

Ce calcul élémentaire montre aussi que si la température est constante le long du tube, les grandeurs N et Q sont rigoureusement proportionnelles à la différence de pression $P_1 - P_2$. Si par contre la température varie le long du tube, les grandeurs N et Q ne sont qu'approximativement proportionnelles à la différence $\left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}}-\frac{P_2}{\sqrt{T_2}}\right)$ et cette relation ne subsiste que tant qu'on ne peut se limiter dans le développement de la fonction $f\left(\frac{a}{l}\right)$ en série de puissances qu'à un seul terme linéaire.

Les formules (96.2) et (96.3) où les constantes C et A ont les valeurs numériques (96.6), sont appelées *formules de Knudsen.*

4. La formule (96.4) montre que toutes choses étant égales d'ailleurs, *le débit Q du gaz est proportionnel au cube du rayon du tube.* On doit toujours en tenir compte dans l'étude des équipements à vide. Supposons que la puissance d'une pompe à vide poussé permet d'évacuer V litres de gaz par seconde et que le tube qui relie la cloche à évacuer à la pompe ne laisse passer que v litres par seconde. Si $v \ll V$ il est dénué de sens d'utiliser une pompe de grande puissance. Pour une utilisation rationnelle de la pompe à vide les dimensions du tube de connexion doivent être telles que $v \sim V$.

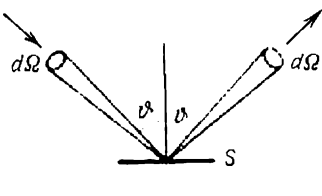


Fig. 92

5. Nous allons donner maintenant une démonstration rigoureuse des formules ci-dessus obtenues en nous appuyant sur la théorie cinétique et moléculaire. Le point essentiel y sera l'hypothèse concernant la nature des interactions des molécules avec les parois qu'elles viennent percuter. Supposons qu'après choc contre la paroi les molécules sont réfléchies de manière que leurs vitesses vérifient la loi de distribution de Maxwell pour une température égale à celle de la paroi. Cette hypothèse implique que les molécules gazeuses prennent la température de la paroi et que la distribution de leurs vitesses devient isotrope après avoir percuté une seule fois la paroi. Quoique ce ne soit pas parfaitement exact, cette hypothèse est simple et conduit à des résultats corrects pour l'essentiel.

Pour être rigoureux, nous devons reconnaître que nous nous exprimons de façon inexacte. Les molécules réfléchies ne se meuvent qu'en s'éloignant de la paroi, il n'y en a pas qui se meuvent vers la paroi. Aussi ne peut-on parler que tout conventionnellement d'une distribution maxwellienne des vitesses des molécules réfléchies. Notre hypothèse ne fait qu'affirmer que si on ajoutait aux molécules réfléchies un nombre égal de molécules ayant des vitesses égales et opposées, on obtiendrait une distribution maxwellienne.

Posons que sur une surface d'aire unité S tombent par seconde N_{col} molécules. Calculons la part dN_{col} des molécules qui sont réfléchies à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega$ dont l'axe fait un angle ϑ avec la normale à la surface S (fig. 92). Comme par hypothèse la distribution des angles et des vitesses des molécules réfléchies ne dépend pas des vitesses et des directions de mouvement des molécules incidentes, on peut supposer que l'ensemble des molécules incidentes et réfléchies satisfont à la loi de distribution de Maxwell. Soit n le nombre total des molécules contenues dans l'unité de volume. Le nombre des molécules comprises dans l'angle solide $d\Omega$

et tombant par unité de temps sur la surface S sous un angle ϑ par rapport à la normale à S, est égal à $n\bar{v}\,S\cos\vartheta\,\frac{d\Omega}{4\pi}$. Un nombre égal dN_{col} de molécules sera réfléchi dans un angle solide $d\Omega$ symétrique au précédent par rapport à la normale à S. Le nombre total des molécules incidentes est donné par la formule (75.5), i.e. $N_{col} = 1/4\; n\bar{v}$. On obtient alors

$$dN_{col} = \frac{N_{col}}{\pi}\cos\vartheta\,d\Omega. \qquad (96.7)$$

6. Revenons maintenant au problème de l'écoulement moléculaire du gaz à travers un tube. Posons que le tube est cylindrique et de

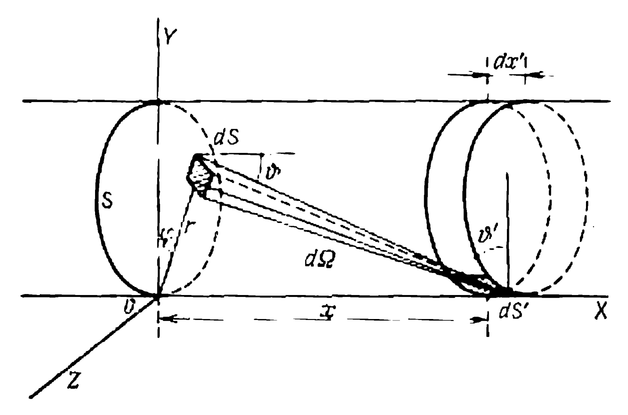


Fig. 93

rayon a. Comme le débit Q de gaz est le même à travers toutes les sections du tube, on peut prendre le débit à travers la section droite S au milieu du tube (fig. 93). Faisons coïncider le plan de la section droite S avec le plan de coordonnées YZ, l'axe X étant dirigé parallèlement à une des génératrices du cylindre. Soit dS une aire élémentaire de la section S. Prenons sur la surface latérale du cylindre une zone infiniment courte de largeur dx' et sur cette zone une aire élémentaire dS'. En se plaçant au milieu de dS' on voit l'aire dS sous l'angle solide $d\Omega = \frac{dS\cos\vartheta}{R^2}$. Le nombre dN de molécules issues de dS' et traversant l'aire dS par seconde est égal à

$$dN = \frac{N_{col}}{\pi}\cos\vartheta'\,d\Omega = \frac{N_{col}\cos\vartheta\cos\vartheta'}{\pi R^2}\,dS\,dS',$$

où R désigne la distance de séparation de dS' et dS, ϑ et ϑ' sont les angles que font les normales à dS et dS' et la droite reliant les centres de ces éléments de surface. Le nombre N_{col} correspond

à l'emplacement de dS' et dépend de sa coordonnée x: $N_{col} = N_{col}(x)$.

Pour calculer le nombre total N de molécules traversant par unité de temps la section S, on doit intégrer l'expression de dN par rapport à la section S et à la surface latérale du cylindre. Or comme toutes les surfaces élémentaires dS' se trouvant sur la zone cylindrique sont symétriques par rapport à la section S, on peut remplacer dS' par l'aire de la zone égale à $2\pi a dx$. Pour faciliter le calcul on placera le sommet de l'angle solide $d\Omega$ sur l'axe Y comme indiqué sur la figure 93. Soient y et z les coordonnées du centre de dS. On aura alors

$$\cos\vartheta = \frac{x}{R}, \quad \cos\vartheta' = \frac{y}{R}.$$

$$N = 2a \int y\, dS \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} N_{col}(x) \frac{x}{R^4} dx.$$

Si le nombre N_{col} de chocs était le même tout le long du tube, i.e. indépendant de x, l'expression $N_{col}(x)\, x/R^4$ se trouvant sous le signe d'intégration serait une fonction impaire de x et l'intégrale en x serait égale à zéro. Supposons encore que la fonction $N_{col}(x)$ varie assez lentement le long du tube, et développons-la en série suivant les puissances de x jusqu'au terme en x^2:

$$N_{col} = N_{col}(0) + \left(\frac{dN_{col}}{dx}\right)_{x=0} x + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2N_{col}}{dx^2}\right)_{x=0} x^2.$$

Lors de l'intégration sur x le premier et le dernier terme ne contribuent aucunement à l'intégrale et on obtient

$$N = 2a \frac{dN_{col}}{dx} \int y\, dS \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \frac{x^2}{R^4} dx.$$

Considérant que le tube est long, on peut remplacer les limites finies de la dernière intégrale par des limites infinies. Pour calculer toute l'intégrale introduisons dans le plan de la section S les coordonnées polaires r et φ en plaçant l'origine du système de coordonnées polaires au point O. On aura alors $y = r\cos\varphi$, $R^2 = r^2 + x^2$, $dS = r\, dr\, d\varphi$ et par suite

$$N = 2a \frac{dN_{col}}{dx} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \cos\varphi\, d\varphi \int_{0}^{2a\cos\varphi} r^2\, dr \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{r^2 + x^2} dx.$$

L'intégrale en x est égale à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{r^2+x^2}\,dx = \left(\frac{1}{2r}\operatorname{arc\,tg}\frac{x}{r} - \frac{1}{2}\,\frac{x}{r^2+x^2}\right)_{-\infty}^{+\infty} = \frac{\pi}{2r}.$$

Après intégration complète on obtient

$$N = \frac{8\pi a^3}{3}\,\frac{dN_{\text{col}}}{dx}. \qquad (96.8)$$

En régime d'écoulement permanent la quantité N et la dérivée $\frac{dN_{\text{col}}}{dx}$ restent constantes tout le long du tube. En remarquant encore que $N_{\text{col}} = 1/4\ n\bar{v}$, on obtient sans peine

$$\frac{dN_{\text{col}}}{dx} = \frac{N_1 - N_2}{\pi a^2 l}.$$

En portant cette expression dans (96.8) on retrouve la formule (96.5). On ne doit attacher aucune importance au fait que les valeurs numériques du coefficient C coïncident dans le calcul approché et le calcul exact.

PROBLÈMES

1. Un vase en verre ayant une épaisseur des parois $l = 5$ mm et une capacité $V = 1$ l est rempli d'azote et placé sous vide. Un canal cylindrique de rayon $a = 0{,}1$ mm est apparu dans la paroi du vase. La pression initiale du gaz contenu dans le vase est tellement petite que le rayon du canal peut être considéré comme négligeable par rapport à la longueur de libre parcours des molécules gazeuses. Calculer la variation de la concentration des molécules d'azote dans le vase en fonction du temps. Déterminer le temps τ au bout duquel la pression dans le vase diminuera de e fois si la température du gaz $T = 300$ K est maintenue constante.

Réponse. $n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, $\tau = \frac{3Vl}{2\pi a^3 \bar{v}} = 5\cdot 10^3$ s $= 83{,}4$ mn.

2. Un vase en verre ayant une épaisseur des parois $l = 3$ mm et une capacité $V = 1$ l est évacué et placé dans une atmosphère de gaz carbonique (CO_2). Un canal cylindrique de diamètre $D = 0{,}1$ mm est apparu dans la paroi. La pression du gaz ambiant est tellement petite que le diamètre du canal est négligeable par rapport à la longueur de libre parcours des molécules gazeuses. Calculer la variation en fonction du temps de la concentration des molécules gazeuses dans le vase ainsi que le temps τ au bout duquel la pression y deviendra égale à $(e - 1)/e = 0{,}628$ de la pression du gaz ambiant à la température $T = 300$ K maintenue constante.

Réponse. $n = n_0\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$,

$$\tau = \frac{12Vl}{\pi D^3 \bar{v}} = 3\cdot 10^4 \text{ s} = 5\cdot 10^2 \text{ mn} = 8{,}33 \text{ heures}.$$

3. Deux vases de volumes V_1 et V_2 sont réunis entre eux par un tube cylindrique capillaire de rayon a et de longueur l, par lequel s'effectue un écoulement moléculaire isotherme de gaz d'un vase dans l'autre. Sachant que les concentrations initiales des molécules de gaz dans les deux vases étaient n_{10} et n_{20}, calculer la variation des concentrations n_1 et n_2 en fonction du temps.

S o l u t i o n. Pour décrire l'écoulement on utilise le système d'équations différentielles :

$$\frac{dn_1}{dt}=\frac{n_2-n_1}{\tau_1}, \quad \frac{dn_2}{dt}=\frac{n_1-n_2}{\tau_2},$$

où

$$\tau_1=\frac{3V_1l}{2\pi a^3\bar{v}}, \quad \tau_2=\frac{3V_2l}{2\pi a^3\bar{v}}.$$

En faisant la différence de ces équations on trouve

$$\frac{d}{dt}(n_1-n_2)=-\frac{n_1-n_2}{\tau},$$

avec

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_1}+\frac{1}{\tau_2}.$$

En intégrant et compte tenu des conditions initiales on obtient

$$n_1-n_2=(n_{10}-n_{20})\,e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Portons cette expression dans le système d'équations initial et intégrons. Il en résulte

$$n_1=\frac{n_{10}\tau_1+n_{20}\tau_2}{\tau_1+\tau_2}+\frac{\tau_2}{\tau_1+\tau_2}(n_{10}-n_{20})\,e^{-\frac{t}{\tau}},$$

$$n_2=\frac{n_{20}\tau_2+n_{10}\tau_1}{\tau_1+\tau_2}+\frac{\tau_1}{\tau_1+\tau_2}(n_{20}-n_{10})\,e^{-\frac{t}{\tau}}$$

CHAPITRE VIII

LES GAZ RÉELS

§ 97. Forces moléculaires et écarts aux lois des gaz parfaits

1. Les lois des gaz parfaits sont des lois approchées. Les écarts à ces lois sont quantitatifs et qualitatifs. Les écarts quantitatifs se manifestent en ce que pour les gaz réels l'équation de Clapeyron $PV = RT$ n'est vérifiée que de façon approchée. Les écarts qualitatifs témoignent de l'existence de différences plus profondes entre gaz parfaits et réels. Les gaz réels peuvent être condensés à l'état liquide et à l'état solide, ce qui aurait été irréalisable s'ils vérifiaient exactement l'équation de Clapeyron.

La cause des écarts aux lois des gaz parfaits tient à l'existence de forces d'interaction entre les molécules de gaz dont la théorie des gaz parfaits ne tient aucun compte. Si ces forces d'interaction déterminent la formation de composés chimiques, on les appelle *forces d'interaction chimiques* ou encore *forces de valence.* Si les forces d'interaction ne conduisent pas à la formation de composés chimiques, on les appelle *forces moléculaires.* Nous supposons dans ce qui suit qu'il ne se produit dans les gaz aucune réaction chimique ou que celle-ci est terminée ; ainsi nous n'aurons pas à considérer les forces chimiques. Si le gaz est ionisé, on voit apparaître des *forces d'attraction* et *de répulsion coulombienne* s'exerçant entre les ions. Ces forces coulombiennes déterminent le comportement du *plasma* qui est le *gaz ionisé quasi neutre* (cas où les charges portées par les ions positifs sont exactement compensées par les charges des ions négatifs). La physique du plasma est une branche de la physique en plein développement et qui trouve de nombreuses applications en astrophysique, dans la théorie de la propagation des ondes radioélectriques, dans le problème des réactions thermonucléaires contrôlables, etc. Il serait cependant prématuré de parler des propriétés du plasma, car leur étude exige la connaissance préalable d'autres sections de la Physique (électricité, physique atomique). Ici nous n'envisagerons que les gaz constitués par des molécules ou des atomes *électriquement neutres.* La nature des forces chimiques ne se distingue pas de celle des forces moléculaires qui toutes deux sont des forces d'*interactions électriques* entre les charges élémentaires entrant dans la structure des molécules et des atomes. C'est seulement à la suite de l'avènement de la mécanique quantique qu'on

est arrivé à la compréhension de la nature des forces moléculaires et chimiques. Ne pouvant aborder ici cette question, nous nous contenterons de quelques remarques faites dans le cadre des conceptions classiques.

2. A grandes distances les forces moléculaires sont des forces d'attraction que l'on appelle *forces de Van der Waals* (1837-1923), physicien hollandais qui établit les fondements de la théorie des gaz réels. Une question vient aussitôt à l'esprit: comment peuvent apparaître des forces d'attraction entre des particules structurées et constituées par des charges élémentaires si elles sont électriquement neutres ? Pour bien saisir la question il importe de tenir compte des circonstances suivantes. A l'intérieur des particules les charges opposées ne se trouvent pas en un même point où elles se neutralisent. De ce fait leurs actions extérieures ne sont pas identiquement nulles et autour de chaque atome et de chaque molécule il existe un champ électrique qui décroît à un taux plus ou moins grand avec la distance. D'autre part, sous l'action d'un champ extérieur, la position et le mouvement des charges internes se modifient légèrement, les charges positives se déplacent dans le sens du champ électrique et les charges négatives en sens opposé. Cet effet porte le nom de *polarisation électrique*. Imaginons deux particules composées 1 et 2 électriquement neutres se trouvant à si petite distance l'une de l'autre que le champ électrique E_1 créé par la première particule présente à l'emplacement de la seconde une intensité encore notable. Sous l'action de ce champ la particule 2 *se polarise* et le champ électrique E_2 qu'elle crée à l'emplacement de la première s'en trouve renforcé. Sous l'action du champ E_2 la première particule se polarise elle aussi et le même processus recommence avec pour résultat que les particules porteront face à face des charges opposées. Elles s'attireront mutuellement comme le font des aimants permanents se faisant face avec des pôles opposés. Ces forces s'appellent *forces de dispersion*. Cette dénomination résulte de ce que la polarisabilité des molécules détermine également la *permittivité diélectrique* et l'*indice de réfraction* des gaz (dispersion optique).

Outre les forces de dispersion, peuvent s'exercer entre les molécules de gaz les forces dites *dipolaires* qui sont elles aussi des forces d'attraction, mais plus faibles que les forces de dispersion. Les forces dipolaires dépendent de la température des gaz et se manifestent lorsque les molécules gazeuses sont polarisées en l'absence de tout champ électrique extérieur. On dit alors que l'on a affaire à des molécules *polaires*. Placées dans un champ électrique extérieur, les molécules polaires s'orientent le long du champ comme le fait une aiguille aimantée dans un champ magnétique. Considérons deux molécules polaires en interaction mutuelle. Dans le champ électrique d'une molécule, l'autre tend à s'orienter le long de ce champ, de sorte que les molécules cherchent à s'orienter l'une par rapport

à l'autre de manière à ce que leurs extrémités opposées soient en face l'une de l'autre. Ainsi apparaît entre les molécules une force d'attraction. Comme l'alignement des molécules est constamment perturbé par l'agitation thermique, il est évident que les forces dipolaires doivent dépendre de la température du gaz.

On démontre aisément que lorsque la distance entre les molécules est grande vis-à-vis de leurs dimensions, les forces de dispersion et dipolaires décroissent en raison inverse de la distance élevée à la puissance sept. Comme nous n'aurons jamais l'occasion d'utiliser ce résultat, nous ne le démontrerons pas. Le lecteur sera à même d'en faire la démonstration après qu'il aura étudié l'électricité.

Il est évident que les considérations ci-dessus sont insuffisantes. D'ailleurs la théorie classique n'est pas en mesure de résoudre de manière conséquente le problème des forces moléculaires et chimiques, puisqu'elle ne peut expliquer l'existence des molécules et des atomes en tant que systèmes complexes construits avec des particules élémentaires portant des charges électriques. Du point de vue de la théorie classique, ces systèmes structurés ne sauraient être stables.

Lorsque la distance de séparation est petite, il se produit une interpénétration des enveloppes électroniques des particules interagissantes et les forces d'attraction moléculaires cèdent la place à des forces de répulsion. On démontre en théorie quantique que les forces de répulsion deviennent très grandes lorsque la distance entre les particules devient très petite. Les forces de répulsion décroissent très rapidement avec l'accroissement de la distance; lorsque celle-ci devient supérieure au « diamètre » des particules en interaction, les forces de répulsion décroissent avec l'augmentation de la distance suivant une loi exponentielle.

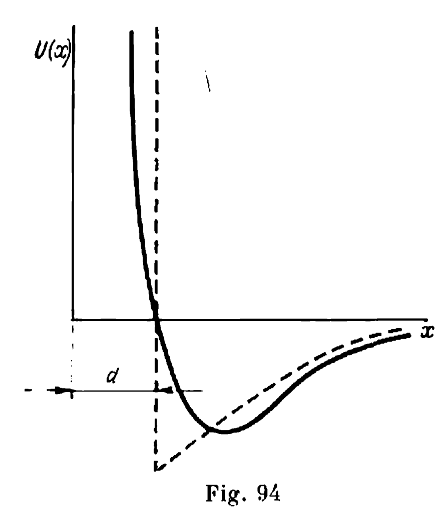


Fig. 94

3. Il est commode de caractériser les interactions entre les molécules par l'énergie potentielle d'interaction $U(x)$ en fonction de la distance x entre les centres des molécules lorsque celles-ci se trouvent à proximité l'une de l'autre. Conformément aux considérations développées ci-dessus, il est clair que la fonction $U(x)$ doit présenter l'allure représentée sur la figure 94. Elle présente un minimum là où les forces d'attraction sont compensées par les forces de répulsion.

En théorie des gaz, on arrive à des résultats satisfaisants en utilisant la forme approchée de la fonction $U(x)$:

$$U(x) = \frac{a_1}{x^{12}} - \frac{a_2}{x^6}, \qquad (97.1)$$

où a_1 et a_2 sont des constantes. Cette formule s'appelle *potentiel de Lennard-Jones*. Le premier terme caractérise les forces de répulsion et le second les forces d'attraction de Van der Waals. La force d'attraction diminue en raison inverse de la distance élevée à la puissance sept (puisque $F = -dU/dx$). On peut donc estimer que le terme $-a_2/x^6$ est théoriquement correct (pour les grandes valeurs de x). Quant au premier terme, on doit le considérer comme une simple approximation.

Dans la théorie de l'équation d'état de Van der Waals on utilise une approximation encore plus grossière. Comme dans sa partie de gauche la courbe $U(x)$ croît très rapidement, on la remplace par une droite verticale, comme représenté en pointillé sur la figure 94. En notant d la distance de cette droite à l'origine des coordonnées, on voit que les centres des particules interagissantes ne peuvent se trouver l'un de l'autre à une distance plus petite que d. Cette approximation correspond donc au *modèle des billes rigides* entre lesquelles s'exercent des forces d'attraction. C'est ce modèle que nous mettrons en œuvre dans ce qui suit. La prise en compte des forces de répulsion s'effectue en posant que les billes sont de dimensions finies. Ces forces ne se manifestent que lors des chocs des billes. La distance d joue ainsi le rôle de *diamètre de la molécule*. Il va de soi que le diamètre de la molécule est une grandeur qui est définie de façon imprécise.

La notion de *sphère d'action d'une molécule* est une notion encore plus floue ; cette notion est introduite en posant que les forces d'attraction s'exerçant sur une molécule ne se manifestent qu'à l'intérieur de la sphère d'action et sont nulles en dehors de celle-ci. Il est évident qu'il est impossible de définir exactement le rayon de la sphère d'action, puisque tout dépend de la précision des calculs. Il est de l'ordre de 10^{-7} cm.

§ 98. L'équation de Van der Waals

1. En adoptant le modèle des billes rigides, nous allons établir les modifications qu'apporte la prise en compte des forces moléculaires à l'équation d'état des gaz. Commençons par étudier l'influence des *forces de répulsion*, ou ce qui revient au même, celle des dimensions finies des molécules. En supposant qu'il n'y a pas de forces d'attraction, il est facile de se faire une idée qualitative du rôle des dimensions finies des molécules. A température et concentration constantes, le nombre de chocs des molécules contre une paroi est

plus grand dans le cas de molécules de dimensions finies que si les molécules étaient des particules ponctuelles. La raison en est que dans un gaz le transfert de la quantité de mouvement s'effectue dans un espace libre avec des *vitesses thermiques* et dans un espace occupé par des molécules absolument rigides, avec des *vitesses infinies*. Par suite dans ce dernier cas la pression du gaz est plus grande.

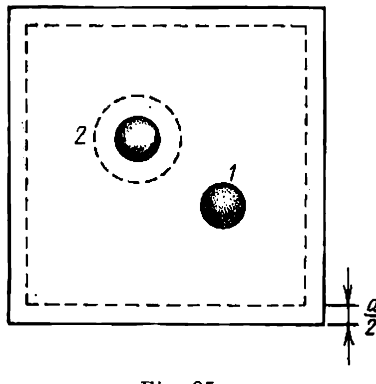


Fig. 95

Passons aux considérations quantitatives. Supposons que la densité du gaz est suffisamment petite pour que les cas de choc simultané de trois molécules (interactions mutuelles de trois molécules) soient très rares. Beaucoup plus fréquents seront les chocs entre deux molécules qui entrent ainsi en interaction mutuelle sans être soumises à l'influence de toutes les autres molécules. Ce sont des interactions dites *paires*. Nous ne tiendrons compte que des interactions paires et nous négligerons complètement les chocs entre trois, quatre et plusieurs molécules. Il est évident qu'on ne peut obtenir ainsi une équation d'état valable pour les grandes densités. Tout ce qu'on peut attendre d'un tel procédé est de trouver des termes correctifs à l'équation de Clapeyron.

Supposons d'abord qu'un vase à parois lisses de volume V ne contienne que deux molécules identiques *1* et *2* animées de mouvements thermiques (fig. 95). Les molécules entrent en collisions mutuelles et également avec les parois du vase, ce qui fait apparaître une pression sur les parois. La valeur de la pression est déterminée par l'*énergie cinétique totale* des deux molécules et ne dépend pas de la répartition de cette énergie entre les molécules (cf. § 59). Pour calculer la pression on supposera qu'une des molécules, la molécule *2* par exemple, reste tout le temps immobile, tandis que la molécule *1* se meut avec une énergie cinétique double. Le résultat de calcul n'en sera pas affecté. Les centres des molécules ne peuvent se rapprocher l'un de l'autre à une distance inférieure à d. Traçons autour de la molécule *2* une *sphère de protection* de rayon d, comme nous l'avons fait au § 86 dans le calcul de la longueur de libre parcours moyen. Si on assimile la molécule *1* à un point, il est évident qu'elle ne peut pénétrer dans la sphère de protection tracée autour de la molécule *2*. Cela signifie que le volume dont dispose la molécule *1* est diminué du volume de la sphère de protection de la molécule *2*, qui vaut ${}^4/_3\pi d^3$. Cette quantité est le quadruple de la somme des volumes des deux molécules.

Considérons maintenant le cas où le volume V contient N molécules identiques. Pour calculer la pression sur la paroi du vase on peut raisonner comme si la moitié $N/2$ de ces molécules étaient immobiles; on remplace alors ces molécules par leurs sphères de protection et les autres $N/2$ molécules par des points se mouvant avec une énergie cinétique deux fois plus grande. Ainsi ce serait un gaz parfait comportant $N' = N/2$ molécules ponctuelles ayant une température $T' = 2T$. Ces molécules disposeraient alors d'un volume égal à la différence entre le volume V du vase et le volume égal à la somme des volumes des $N/2$ sphères de protection des molécules fixes. Si nous notons b ce dernier volume, le volume disponible pour les molécules mobiles sera égal à $V - b$. La pression que les molécules mobiles exercent sur les parois du vase est égale à

$$P = n'kT' = \frac{N'}{V-b} kT' = \frac{NkT}{V-b}.$$

Si le vase contient une mole de gaz

$$P (V - b) = RT. \tag{98.1}$$

La quantité b est évidemment égale à $b = \frac{N}{2}\frac{4\pi}{3} d^3 = \frac{2\pi}{3} Nd^3$, ce qui représente quatre fois le volume des N molécules.

2. Dans ce qui précède nous avons négligé la circonstance suivante. Le centre d'une molécule se dirigeant vers une paroi ne peut s'en approcher à une distance plus petite que $d/2$. Cela signifie que le volume d'une couche d'épaisseur $d/2$ adjacente à la paroi est inaccessible aux centres des molécules. Sur la figure 95 nous avons indiqué en pointillé la frontière de cette couche. Le volume de cette couche vaut $S \cdot d/2$, où S est l'aire de la surface intérieure du vase. Nous n'en avons pas tenu compte dans nos calculs. On peut négliger ce volume lorsque $S \cdot d/2 \ll b$, soit $S \ll {}^4/_3 \pi N d^2$. Si le vase est une sphère de rayon R, cette condition s'écrit

$$R \ll d\sqrt{N}. \tag{98.2}$$

Pour une mole de gaz, avec $d \sim 10^{-8}$ cm, on trouve $R \ll 10^4$ cm = = 100 m. La pression du gaz dans une sphère de cette dimension est égale à $\sim 10^{-9}$ atm.

3. Comme la pression P du gaz ne peut être négative, il résulte de la formule (98.1) qu'on doit avoir $V > b$, quelle que soit la pression. Ainsi on n'arriverait à $V = b$ que pour $P = \infty$. Cette conclusion est erronée et ce pour les raisons suivantes. La constante b est égale à quatre fois le volume de toutes les molécules de gaz. Or si on assimile les molécules à des billes rigides, on peut les loger toutes dans un volume plus petit. Il est naturellement impossible de les loger dans le volume $b/4$ égal à la somme des volumes de toutes les billes puisque même avec l'empilement le plus dense, il restera

des interstices entre les billes. A l'empilement le plus dense des billes (cf. fig. 175, a) le volume total $b/4$ de toutes les billes est égal à $\pi/(3\sqrt{2}) = 0{,}74$ du volume du corps résultant (cf. § 134). Il en résulte que le volume minimal auquel on peut réduire notre modèle de gaz vaut $\frac{3\sqrt{2}}{4\pi}\,b = 0{,}337b$ et non pas b comme l'infère l'équation (98.1). Quelle est donc la cause de cette conclusion erronée? Nous avons établi l'équation (98.1) en supposant que les chocs entre molécules ne pouvaient concerner que des paires de molécules, mais nous l'avons appliquée dans un cas où cette condition n'était plus vérifiée. En effet, chaque fois que l'on empile des billes, chaque bille se trouve en contact avec plusieurs billes avoisinantes, donc la condition d'établissement de (98.1) n'est plus respectée.

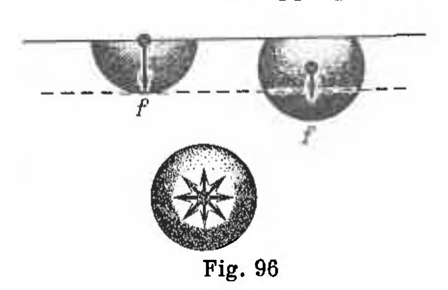


Fig. 96

4. Examinons maintenant l'influence qu'exercent les *forces d'attraction moléculaires*. Supposons qu'il n'y a pas de forces de répulsion et modifions en conséquence le modèle du gaz. Assimilons les molécules à des points entre lesquels s'exercent des forces d'attraction. A la différence des forces de répulsion qui ne se manifestent qu'à courte distance, les forces d'attraction moléculaires sont des *forces à grande distance*. Les interactions s'exercent simultanément entre plusieurs molécules, de sorte que l'hypothèse des interactions paires devient inadéquate. Traçons autour de chaque molécule une sphère d'action moléculaire. Si cette sphère se trouve toute entière à l'intérieur du gaz, les forces que les molécules avoisinantes exercent sur une molécule donnée se compensent en moyenne (fig. 96). Si la molécule se trouve à proximité d'une des parois du vase contenant le gaz, la sphère d'action ne se trouve plus entourée de toutes parts par le gaz ; les forces ne se compensent plus mutuellement, car il y a davantage de molécules tendant à entraîner la molécule concernée vers l'intérieur du gaz que de molécules qui l'entraînent à la périphérie du gaz. Il apparaît ainsi près des parois une *couche de gaz périphérique* d'une épaisseur égale au rayon de la sphère d'action moléculaire. En moyenne chaque molécule de cette couche est soumise à l'action d'une force f dirigée vers l'intérieur du gaz. Cette force f est maximale lorsque la molécule est en contact avec la paroi et diminue lorsqu'elle s'en éloigne.

Après réflexion sur une paroi, l'impulsion des molécules incidentes change. On calcule cette variation d'impulsion comme nous l'avons fait au § 59 lors du calcul de la pression des gaz parfaits.

La variation que subit par seconde l'impulsion de toutes les molécules tombant sur l'unité de surface de la paroi et s'y réfléchissant est égale à $^1/_3\, nm\, \langle v^2 \rangle$. Mais à la différence des gaz parfaits, l'impulsion des molécules tombant sur la paroi varie non seulement sous l'action de la force de pression qu'exerce la paroi, mais encore sous celle des forces que leur appliquent les molécules de la couche périphérique pour les entraîner à l'intérieur du gaz. Sous l'action de ces dernières forces la molécule peut se réfléchir avant d'avoir atteint la paroi. Conformément à la troisième loi de Newton, on peut remplacer les forces agissant sur les molécules qui volent vers la paroi par des forces opposées agissant sur les parois et les molécules de la couche périphérique. Soient P la valeur moyenne de la force de pression du gaz sur la paroi et P_i la force moyenne (rapportée à l'unité de surface) tendant à entraîner les molécules de la couche périphérique à l'intérieur du gaz. On a alors

$$P + P_i = {}^1/_3\, nm\, \langle v^2 \rangle$$

ou

$$P + P_i = nkT. \tag{98.3}$$

Nous voyons que la pression P appliquée à la paroi ne dépend que de la substance de la paroi ; on peut donc remplacer la paroi par le gaz lui-même. Coupons en pensée le gaz en deux parties. La pression qu'une partie du gaz exerce sur l'autre sera la même que si cette dernière était une paroi solide. Elle sera égale à P et non plus à $P + P_i$ ou à n'importe quelle autre combinaison de ces deux termes. C'est justement cette pression P qui figure dans les équations de l'hydro- et de l'aérodynamique.

La force P_i s'appelle *pression interne* ou *pression moléculaire*. On peut la représenter par $P_i = \langle N_{\text{cp}} f \rangle$, où f est la force agissant sur les molécules de la couche périphérique et N_{cp} le nombre de molécules rapportées à l'unité de surface de la couche périphérique. On peut écrire aussi $P_i \sim \langle N_{\text{cp}} \rangle \langle f \rangle$. Les deux quantités $\langle N_{\text{cp}} \rangle$ et $\langle f \rangle$ sont proportionnelles à la densité du gaz ou inversement proportionnelles à son volume. Si l'on prend une mole de gaz, on peut poser

$$P_i = \frac{a}{V^2}, \tag{98.4}$$

où a est une constante caractérisant le gaz. L'équation (98.3) s'écrira alors

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) V = RT. \tag{98.5}$$

5. Il nous reste à considérer le cas de l'action simultanée des forces de répulsion et d'attraction. Dans le cas d'un gaz de faible densité, qui est celui qui nous occupe, on peut introduire de manière *indépendante* les corrections tenant compte des forces de répulsion

et des forces d'attraction. En combinant les formules (98.1) et (98.5) on obtient

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT. \tag{98.6}$$

C'est l'*équation de Van der Waals*, qui l'établit théoriquement en 1873. La théorie conduisant à l'équation (98.6) exige que soient vérifiées les conditions

$$b \ll V, \quad \frac{a}{V^2} \ll P. \tag{98.7}$$

Elle postule en outre que les molécules gazeuses sont à symétrie sphérique, puisqu'elle se fonde sur le modèle de billes rigides. C'est pour cela qu'en réalité les quantités a et b dépendent de la température même si le gaz est peu dense.

Pour les gaz denses, l'équation de Van der Waals cesse d'être vérifiée quantitativement tout en donnant une description qualitativement valable. Nous utiliserons donc cette équation pour décrire le comportement qualitatif des substances dans tout le domaine de variation de la pression et de la température. Dans ces conditions on devra la traiter comme une *équation semi-empirique et approchée*. Les gaz qui vérifient exactement l'équation (98.6) sont appelés *gaz de Van der Waals*. Il est évident que ce sont des gaz idéalisés.

Ecrivons l'équation de Van der Waals pour un nombre quelconque ν de moles de gaz. Si le gaz occupe un volume V, le volume molaire sera égal à V/ν. C'est cette quantité que l'on doit utiliser à la place de V dans l'équation (98.6). On obtient ainsi

$$\left(P+\frac{a\nu^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{\nu}-b\right)=RT, \tag{98.8}$$

ou

$$\left(P+\frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V-\nu b)=\nu RT. \tag{98.9}$$

6. Selon la loi de Boyle-Mariotte pour les gaz parfaits le produit PV est une constante si la température est maintenue constante. Voyons comment se comporte ce produit pour un gaz de Van der Waals. Dans les études expérimentales il est commode de déterminer la dépendance de PV avec P à température constante. Pour en faire l'étude théorique il vaut mieux étudier la dépendance de PV avec la densité du gaz $\delta = \mu/V$. Récrivons l'équation (98.6) comme suit:

$$P=\frac{RV}{V-b}-\frac{a}{V^2}. \tag{98.10}$$

Multiplions par V et remplaçons V par μ/δ dans le second membre

$$PV=\frac{\mu RT}{\mu-b\delta}-\frac{a}{\mu}\delta,$$

où μ est le poids moléculaire du gaz. Pour trouver l'extrémum de cette expression, nous prenons sa dérivée par rapport à δ. En l'égalant à zéro et en remarquant que $\mu > b\delta$, on trouve que l'extrémum correspond à

$$\delta = \frac{\mu}{b}\left(1 - \sqrt{\frac{RTb}{a}}\right). \tag{98.11}$$

L'étude de la dérivée seconde montre que cet extrémum est un minimum. Ainsi en soumettant un gaz de Van der Waals infiniment raréfié à une compression isotherme, sa contraction sera d'abord plus importante que celle d'un gaz parfait, puis après que le minimum de PV aura été atteint, sa contraction sera plus petite que celle d'un gaz parfait. Ce comportement se comprend fort bien. Dans un gaz raréfié ce sont les forces d'attraction propices à la contraction du gaz qui prédominent sur les forces de répulsion qui s'opposent à la compression. Par contre, dans les gaz denses, ce sont les forces de répulsion qui déterminent surtout leur comportement. Lorsque la température croît, le minimum de PV se déplace vers des valeurs plus petites de δ puisqu'à mesure que la température croît, le nombre de chocs augmente et le rôle des forces de répulsion ne fait qu'augmenter. Lorsque $RTb/a = 1$, le minimum se situe à l'origine des coordonnées $\delta = 0$. La température correspondante est appelée *température de Boyle*. Elle est égale à

$$T_B = \frac{a}{Rb}. \tag{98.12}$$

Lorsqu'on soumet un gaz à la compression au-dessous de la température de Boyle, le produit PV passe par le minimum. C'est le comportement usuel de la majorité des gaz à la température ordinaire. Au-dessus de la température de Boyle les forces de répulsion sont toujours plus intenses que les forces d'attraction : lorsque δ augmente, le produit PV croît de façon monotone. C'est ainsi que se comportent l'hydrogène et l'hélium à la température ordinaire.

§ 99. Seconde méthode de calcul des termes correctifs tenant compte des forces d'attraction entre les molécules. Équation de Dieterici

1. Dans ce qui suit nous exposons une autre méthode de calcul de l'influence de la couche périphérique sur l'équation d'état. Négligeons d'abord les forces d'attraction moléculaires exercées par la paroi sur les molécules gazeuses. Supposons que la paroi n'agit sur les molécules gazeuses que lorsque celles-ci entrent en collisions avec la paroi. Nous avons montré au paragraphe précédent que les molécules de la couche périphérique sont soumises à l'action d'une force résultante dirigée vers l'intérieur du gaz. Il s'ensuit que la concentration de ces molécules doit diminuer lorsqu'on se rapproche de la paroi suivant la formule

de Boltzmann

$$n = n_\infty e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{99.1}$$

où U est l'énergie potentielle de la molécule. C'est ce qui explique la diminution de la pression exercée par le gaz sur la paroi. L'énergie U dépend de la distance x entre la molécule et la paroi. Elle est maximale sur la paroi et diminue rapidement avec l'accroissement de x. Nous poserons que sa valeur à l'infini U_∞ est égale à zéro. (Toutes les distances supérieures au rayon de la sphère d'action moléculaire sont considérées comme infinies.) La pression exercée par le gaz sur la paroi est déterminée par la concentration n_0 des molécules contenues dans la couche périphérique et non par la concentration interne n_∞. En admettant que les molécules sont ponctuelles on peut écrire comme dans le cas d'un gaz parfait

$$P = n_0 kT = n_\infty kT e^{-\frac{U_0}{kT}}, \tag{99.2}$$

où U_0 est la valeur de l'énergie potentielle de la molécule sur la paroi du vase. Si la condition $U_0 \ll kT$ est vérifiée, on a $e^{\frac{U_0}{kT}} \approx 1 + \frac{U_0}{kT}$, et par suite

$$P + n_\infty U_0 = n_\infty kT. \tag{99.3}$$

La force d'attraction appliquée à une molécule de la couche périphérique et par suite son énergie potentielle U_0 sont proportionnelles à la concentration des molécules gazeuses $n_\infty = N/V$. On peut donc écrire $U_0 = \alpha n_\infty$, où α est une grandeur constante pour un gaz donné. La formule précédente devient $(P + \alpha n_\infty^2) = n_\infty kT$ ou

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) V = RT, \tag{99.4}$$

si on introduit une nouvelle constante $a = \alpha N^2$. C'est la même formule que (98.5). Remarquons encore que l'énergie potentielle exprimée en termes de a s'écrit

$$U_0 = \frac{a}{NV}. \tag{99.5}$$

2. Les molécules de la couche périphérique sont attirées non seulement par les molécules du gaz, mais aussi par celles de la paroi. Cette force d attraction doit donner lieu à un accroissement de la densité de la couche périphérique et donc à l'augmentation de la pression exercée par le gaz sur la paroi. On arrive ainsi à un résultat paradoxal : la pression du gaz sur la paroi et la constante a de l'équation de Van der Waals doivent dépendre de la substance de la paroi. Or ce résultat est infirmé par l'expérience et le raisonnement est donc erroné. Voyons de quoi il s agit.

La force F déterminée par les chocs des molécules contre la paroi et qui agit sur l'unité de surface de celle-ci augmente effectivement. Mais ce n'est pas la seule force appliquée à la paroi. La paroi attire à soi le gaz. D'après la troisième loi de Newton, le gaz attire la paroi avec une force égale et opposée que nous noterons F_1. Pour trouver la pression exercée par le gaz sur la paroi, on doit soustraire F_1 de F. Nous allons montrer qu'à la précision des calculs mis en œuvre pour établir l'équation de Van der Waals, le résultat ne doit pas dépendre de la nature du matériau de la paroi.

Soit $U'(x)$ l'énergie potentielle d'une molécule dans le champ des forces d'attraction de la paroi. On doit mettre la formule de Boltzmann sous la forme

sivante:

$$n = n_\infty e^{-\frac{U+U'}{kT}}.$$

A la place de (99.3) nous aurons

$$F = n_\infty kT - n_\infty (U_0 + U_0').$$

Calculons la force F_1. La paroi attire une molécule avec une force f_1 égale en valeur absolue à $f_1 = dU'/dx$. Le nombre de molécules contenues dans l'unité de surface de la couche périphérique d'épaisseur dx est ndx. Par suite,

$$F_1 = \int_0^\infty nf_1\,dx = \int_0^\infty n\frac{dU'}{dx}\,dx = \int_{U_0'}^0 ndU'.$$

Dans l'approximation utilisée on n'a pas à tenir compte de la variation de la concentration n en fonction de la coordonnée x; ainsi $F_1 = -n_\infty U_0'$. En soustrayant cette grandeur de F nous obtenons

$$P = F - F_1 = n_\infty kT - n_\infty U_0,$$

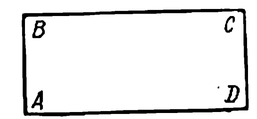


Fig. 97

résultat identique à (99.3). Ainsi la pression P est indépendante de la substance dont est faite la paroi.

Il est difficile de généraliser cette démonstration aux gaz de grandes densités en se fondant sur le mécanisme de l'effet; il est d'ailleurs inutile de le faire. On arrive à démontrer en se fondant sur des considérations générales que la pression exercée par le gaz sur une paroi ne dépend pas du matériau. Considérons un récipient cylindrique fermé contenant un gaz; les bases AB et CD du cylindre sont en matériaux différents (fig. 97). Supposons que le gaz soit dans un état d'équilibre. Si les pressions sur les faces AB et CD étaient différentes, le récipient se serait mis en mouvement et l équilibre postulé aurait été impossible.

3. Reprenons la formule (99.2) sans chercher à remplacer la fonction exponentielle par une fonction linéaire. Compte tenu de (99.5) on obtient alors

$$P = n_\infty kTe^{-\frac{a}{RTV}} = \frac{RT}{V}\,e^{-\frac{a}{RTV}}.$$

Introduisons le terme de correction tenant compte du volume fini des molécules, comme nous l'avons fait au paragraphe précédent. On trouve alors

$$P(V-b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}. \tag{99.6}$$

C'est l'*équation de Dieterici*. A la limite où $b \ll V$ et $a \ll RTV$, l'équation (99.6) se réduit à l'équation de Van der Waals. Pour assurer ce passage à la limite, on remplace dans la formule (99.6) la fonction exponentielle par une fonction linéaire:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)}.$$

Dans le dernier terme on néglige b. L'erreur ainsi commise est du second ordre de petitesse par rapport aux termes correctifs a et b. Nous avons négligé les quantités de cet ordre de grandeur dans la démonstration de la formule de Van der Waals. Ainsi nous avons retrouvé l'équation (98.10).

L'équation de Dieterici, tout comme l'équation de Van der Waals, est une équation semi-empirique. Ces deux équations ne sont théoriquement justifiées que si les conditions (98.7) sont remplies. Aux pressions modérées l'équation

(99.6) est préférable à l équation de Van der Waals, mais devient inutilisable aux grandes pressions.

4. Outre l'équation de Van der Waals on connaît un grand nombre d'équations empiriques ou semi-empiriques servant à caractériser les états des gaz réels. L'introduction de plusieurs constantes empiriques permet d'établir des équations en meilleur accord avec l'expérience que l'équation de Van der Waals. Mais du fait de la simplicité et d'une interprétation physique évidente de ses constantes, l'équation de Van der Waals reste encore aujourd'hui l'équation la plus utilisée pour l'étude qualitative du comportement des gaz et des liquides réels. Nous indiquons ci-après quelques autres équations d'état.

Equation de Berthelot:

$$\left(P+\frac{a}{TV^2}\right)(V-b)=RT. \tag{99.7}$$

Equation de Clausius:

$$\left(P+\frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V-b)=RT. \tag{99.8}$$

Equation de Kamerlingh Onnes:

$$PV=RT\left(1+\frac{B_2}{V}+\frac{B_3}{V^2}+\dots\right), \tag{99.9}$$

où B_2, B_3, ... sont les deuxième, troisième, etc., coefficients du viriel qui dépendent de la température. Nous avons utilisé une équation semblable au § 33 pour ramener l'échelle du thermomètre à gaz à l'échelle thermodynamique. Nous y avions montré que l'équation d'état de n'importe quel gaz peut être ramenée à la forme (99.9). Pour concrétiser l équation (99.9) il faut trouver les formes explicites de la dépendance des coefficients du viriel avec la température.

Les équations de Berthelot et de Clausius se distinguent de l'équation de Van der Waals par la présence de termes correctifs empiriques. A proximité du point critique (voir paragraphe suivant) l'équation de Berthelot ne présente aucun avantage par rapport à l'équation de Van der Waals, mais aux pressions moyennes elle cadre mieux avec l'expérience. L'équation de Clausius est plus précise que l'équation de Van der Waals puisqu elle comporte une troisième constante empirique c. De ce fait elle permet de tenir compte des écarts par rapport à la loi des états correspondants (voir paragraphe suivant).

PROBLÈME

Calculer la température de Boyle d'un gaz vérifiant l équation de Dieterici.

Réponse.

$$T_B=\frac{a}{Rb} \tag{99.10}$$

§ 100. Les isothermes du gaz de Van der Waals

1. C'est par étude des isothermes de l'équation de Van der Waals qu'on arrive à en tirer le plus de renseignements. L'équation de l'isotherme est de la forme (98.6) ou (98.10) où T = const. A haute température on peut rejeter le dernier terme de (98.10) et l'isotherme aura la forme d'une hyperbole ayant pour asymptotes l'isobare $P = 0$ et l'isochore $V = b$. Toute autre isobare P = const ne coupe cette isotherme qu'en un seul point.

Pour pouvoir étudier les isothermes correspondant à toute valeur de T, multiplions (98.6) par V^2, ce qui donne

$$PV^3 - (RT + Pb)\,V^2 + aV - ab = 0. \qquad (100.1)$$

C'est une équation du troisième degré en V où la pression P figure à titre de paramètre. Comme ces coefficients sont réels, l'équation

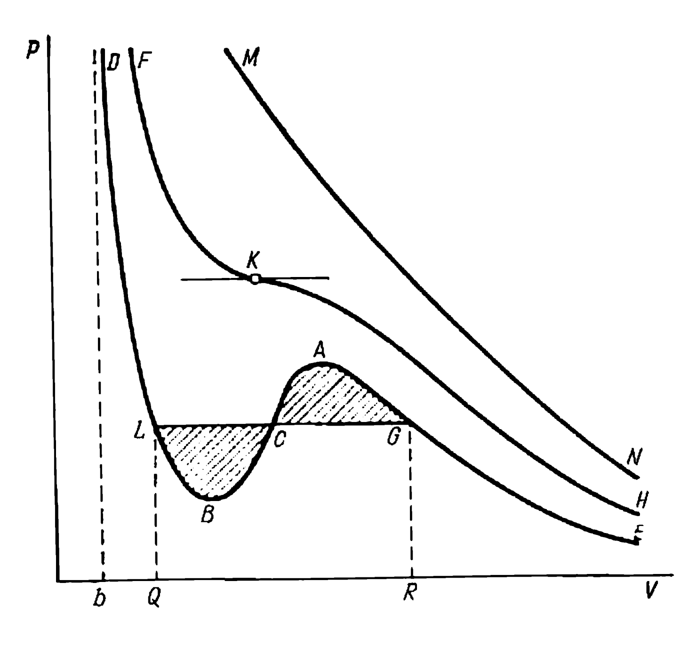


Fig. 98

possède soit une racine réelle soit trois racines. A chaque racine sur le plan (V, P) correspond un point où l'isobare P = const coupe l'isotherme. Dans le cas où il n'y a qu'une seule racine, il n'y a qu'un seul point d'intersection ; c'est ce qui se produit pour toutes les pressions si la température est suffisamment élevée. L'isotherme a la forme de la courbe MN à décroissance monotone (fig. 98). A plus basse température et à des pressions P convenables, l'équation (100.1) a trois racines V_1, V_2, V_3. Dans ces cas l'isobare P = const coupe l'isotherme en trois points L, C, G (fig. 98). L'isotherme comporte une partie ondulée $LBCAG$. Elle décroît d'abord de façon monotone le long de la courbe DB, puis remonte sur BA et au-delà de A décroît de nouveau de façon monotone. A une certaine température intermédiaire les trois racines V_1, V_2, V_3 deviennent égales. Cette température et l'isotherme correspondante sont dites *critiques*. L'isotherme critique FKH est une courbe qui décroît

de façon monotone partout sauf au point K qui est un point d'inflexion. En ce point la tangente à l'isotherme est horizontale. Le point K est appelé *point critique*. La pression P_k, le volume V_k et la température T_k correspondant au point K sont dits *critiques*. On dit que la substance se trouve dans un *état critique* si son volume et sa pression (et par conséquent sa température) ont les valeurs critiques.

Les notions de température et d'état critiques ne sont pas exclusivement liées à l'équation de Van der Waals. Ces notions peuvent être introduites pour toute équation d'état dont les isothermes présentent une partie ondulée qui, à plus hautes températures, se transforment en courbes à décroissance monotone. Pour la suite de notre exposé ce n'est pas la forme de l'équation d'état qui importe, mais cette allure des isothermes. D'ailleurs l'existence d'une substance dans un état critique ne peut être justifiée à l'aide de l'équation de Van der Waals. On s'en rend compte en remarquant qu'on est amené à l'utiliser même en dehors de son domaine de validité. On arrive à la notion d'état critique par étude des isothermes expérimentales de différentes substances sans aucun recours à une équation d'état « théorique » quelle qu'elle soit. Néanmoins, plutôt que d'emprunter cette voie empirique, nous allons montrer qu'il existe un lien entre les phénomènes critiques, l'équation d'état et les conditions générales de l'équilibre thermodynamique. Pour simplifier nous ferons tous nos calculs en partant de l'équation de Van der Waals, que nous considérerons cependant non comme une équation vraie, mais comme une équation « modèle » apte à décrire l'état des substances. Avec ces remarques nous sommes certains que le lecteur ne s'imaginera plus qu'on ne peut concevoir les états critiques sans avoir recours à l'équation de Van der Waals.

2. Pour déterminer les paramètres critiques P_k, V_k et T_k nous remarquerons qu'au point critique l'équation (100.1) devient

$$P_k V^3 - (RT_k + P_k b)\, V^2 + aV - ab = 0.$$

Puisqu'en ce point les trois racines sont confondues et sont égales à V_k, cette équation doit être ramenée à la forme

$$P_k\,(V - V_k)^3 = 0.$$

En élevant à la troisième puissance et en comparant les coefficients, on obtient trois équations

$$P_k V_k^3 = ab,\ 3P_k V_k^2 = a,\ 3P_k V_k = RT_k + P_k b.$$

En résolvant ces équations on trouve

$$V_k = 3b,\ P_k = \frac{a}{27b^2},\ T_k = \frac{8a}{27Rb}. \tag{100.2}$$

On peut retrouver ces mêmes résultats en remarquant que le point critique K est le point d'inflexion de l'isotherme dont la

tangente en K est horizontale; on doit donc avoir au point K

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \qquad (100.3)$$

En résolvant ces équations avec l'équation de l'isotherme (98.6) nous retrouvons les trois formules (100.2).

Le rapport $K_k = \frac{RT_k}{P_k V_k}$ est le *coefficient critique*. Selon l'équation de Van der Waals le coefficient critique est égal à

$$K_k \equiv \frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{8}{3} = 2{,}67. \qquad (100.4)$$

En fait les coefficients critiques des gaz réels ont des valeurs différentes qui sont toutes supérieures à 8/3 ainsi qu'en témoigne le tableau 10.

Tableau 10

Substance	K_k	Substance	K_k
H_2	3,03	SO_2	3,60
He	3,13	C_6H_6	3,76
N_2	3,42	H_2O	4,46
O_2	3,42	CO_2	4,49

La température critique fondée sur l'équation de Van der Waals est liée à la température de Boyle (98.12) par la relation

$$T_B = \frac{27}{8} T_k = 3{,}375 T_k. \qquad (100.5)$$

Qualitativement cette relation est corroborée par l'expérience. La valeur expérimentale du coefficient numérique dans (100.5) est égale à 3,5 pour l'hélium, à 3,3 pour l'hydrogène et à 2,4 pour l'azote.

3. Choisissons pour unités de volume, de pression et de température les valeurs critiques de ces grandeurs. Mesurées avec ces unités, les grandeurs indiquées sont appelées volume, pression et température *réduits*. Elles sont définies par les expressions

$$\varphi = \frac{V}{V_k}, \quad \pi = \frac{P}{P_k} \quad \tau = \frac{T}{T_k}. \qquad (100.6)$$

L'équation d'état exprimée en termes de ces variables sans dimension est appelée *équation d'état réduite*. Pour un gaz de Van der Waals on tire de (100.2)

$$V = 3b\varphi, \quad P = \frac{a\pi}{27b^2}, \quad T = \frac{8a}{27Rb}\tau.$$

En portant ces expressions dans l'équation de Van der Waals, celle-ci s'écrit

$$\left(\pi+\frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\tau. \qquad (100.7)$$

Sous cette forme l'équation d'état ne contient plus aucune constante individuelle des substances. *Les équations d'état réduites sont les mêmes pour toutes les substances.* C'est un résultat plus général que l'équation de Van der Waals dont il dérive. La démonstration donnée ci-dessus reste valable quelle que soit l'équation d'état utilisée. Ce qui importe, c'est qu'elle contienne *trois* paramètres: a, b et R. Toute équation d'état jouissant de cette propriété et écrite en termes des quantités sans dimension φ, π, τ doit être valable pour n'importe quelle substance. Cette proposition exprime la *loi des états correspondants.* On appelle états correspondants les états de différentes substances caractérisés par les mêmes valeurs des paramètres réduits φ, π et τ. Il résulte de la loi des états correspondants que *si pour différentes substances deux parmi les trois paramètres* φ, π, τ *coïncident, le troisième doit également être le même pour toutes ces substances.* Cela signifie que les substances considérées se trouvent dans des états correspondants.

PROBLÈMES

1. Etudier les formes des courbes isothermes et trouver les expressions des paramètres critiques d'un gaz vérifiant l'équation de Dieterici.

S o l u t i o n. L'équation de l'isotherme est donnée par (99.6) où on pose $T=$const. En calculant la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ on constatera aisément qu'elle est de même signe que le trinôme du second degré $f(V) = -RTV^2 + a(V-b)$. Dans le domaine où $V \leqslant b$, le trinôme est sûrement négatif et ne possède aucune racine. Si $a-4RTb>0$, le trinôme a deux racines V_1 et V_2 telles que $b \leqslant \leqslant V_1 < V_2$. Aux points $V=V_1$ et $V=V_2$ le trinôme et la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ changent de signes. On en conclut que l'isotherme sera une courbe à ondulation $DBAE$ (cf. fig. 98). Pour $a-4RTb<0$ le trinôme $f(V)$ n'a pas de racines réelles et la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ est partout négative; l'isotherme est une courbe MN à décroissance monotone. La condition de l'égalité des racines $a-4RTb=0$ définit la température critique. Pour trouver le volume critique on doit résoudre l'équation $-RT_kV^2+a(V-b)=0$. Tous calculs faits on obtient

$$T_k=\frac{a}{4Rb}, \quad V_k=2b, \quad P_k=\frac{a}{4b^2e^2}. \qquad (100.8)$$

Le coefficient critique est égal à

$$K_k \equiv \frac{RT_k}{P_kV_k}=\frac{e^2}{2}=3{,}7, \qquad (100.9)$$

et la température de Boyle à

$$T_B=4T_k. \qquad (100.10)$$

2. Ecrire l'équation d'état de Dieterici sous sa forme réduite.

Réponse.

$$\pi\left(\varphi-\frac{1}{2}\right)=\frac{e^2}{2}\tau e^{-\frac{2}{\varphi\tau}}. \qquad (100.11)$$

§ 101. Isothermes d'un gaz réel. Règle de Maxwell. Continuité des états gazeux et liquide des substances

1. Parmi les états d'une substance compatibles avec l'équation de Van der Waals, certains sont irréalisables dans la pratique. Pour qu'ils le soient il faut encore que ce soient des états *thermodynamiquement stables*. Pour qu'une substance physiquement homogène soit thermodynamiquement stable il faut que soit vérifiée l'inégalité (51.14), i.e.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0. \qquad (101.1)$$

La signification physique de cette inégalité est que le volume du corps doit diminuer lorsqu'on fait croître la pression à température constante. Autrement dit, lorsque V augmente, toutes les isothermes doivent être des courbes régulièrement décroissantes. Or, au-dessous de la température critique, on trouve sur toutes les isothermes de Van der Waals des parties croissantes telles que BCA (fig. 98). Les points figuratifs correspondant à ces parties des isothermes correspondent à des états instables de la substance étudiée, qui ne peuvent être réalisés dans la pratique. Lorsqu'on passe aux isothermes pratiques, ces parties des courbes doivent être éliminées, comme représenté sur la figure 99.

Ainsi les isothermes réelles comportent deux branches distinctes EGA et BLD. Il serait naturel de supposer qu'à ces branches correspondent des états d'agrégation différents d'une même substance. La branche EA correspond à des volumes relativement grands ou à des densités faibles et caractérise donc l'*état gazeux de la substance*. La branche BD qui se caractérise par contre par des volumes relativement petits et par de grandes densités correspond à l'*état liquide de la substance*.

Nous étendons ainsi l'équation de Van der Waals au domaine de l'état liquide, ce qui permet de donner une description qualitative satisfaisante du phénomène de passage de l'état gazeux à l'état liquide et vice versa.

2. Considérons un gaz suffisamment raréfié à une température inférieure à la température critique. Sur le diagramme VP son état initial est représenté par le point E (fig. 99). Comprimons le gaz de façon quasi statique en maintenant la température T constante. Le point figuratif représentant l'état du gaz se déplacera le long

de l'isotherme en montant. On pourrait s'attendre à ce qu'il atteigne la position extrême *A* où l'isotherme se brise. En réalité la pression dans le système cesse d'augmenter à partir d'un point *G* et le système se scinde en deux *parties* ou *phases homogènes* — la phase gazeuse et la phase liquide.

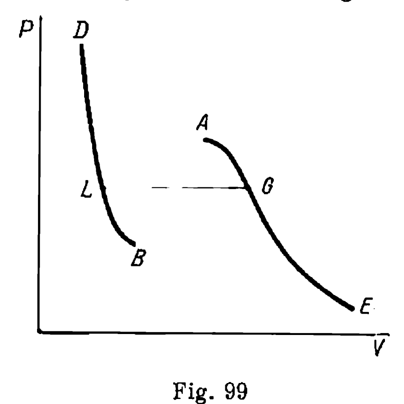


Fig. 99

La transformation de compression isotherme de ce système biphasé est représentée par le segment *GL* de la droite horizontale. Pendant la compression les densités du liquide et du gaz restent constantes et respectivement égales à leurs valeurs aux points *L* et *G*. A mesure que la compression progresse, la quantité de substance à l'état gazeux diminue continuellement et la quantité de liquide augmente jusqu'à ce que soit atteint le point *L* où toute la substance sera liquide.

Cette allure de l'isotherme fut pour la première fois expérimentalement observée à la fin du XVIII[e] siècle par le physicien hollandais Van Marum (1750-1837) qui entreprit une série d'expériences pour vérifier la loi de Boyle-Mariotte. Un des gaz étudiés fut l'ammoniac. Lorsque la pression augmentait, le volume du gaz diminuait d'abord en raison inverse de la pression, conformément à la loi de Boyle-Mariotte. Mais à partir d'une pression de 7 atm, elle cessa brusquement d'augmenter à la compression quoique le volume continuât à diminuer. Sous une pression de 7 atm l'ammoniac gazeux se liquéfiait et à partir de ce moment la compression ultérieure ne conduisait qu'à une augmentation de la quantité de liquide aux dépens du gaz.

A la suite des expériences de Van Marum, de nombreuses tentatives furent entreprises pour liquéfier les gaz par compression. C'est Faraday (1791-1867) qui enregistra le plus de succès dans cette voie. Il mit au point une méthode combinée où la compression du gaz était accompagnée de son refroidissement. Cependant ces recherches étaient encore menées à l'aveuglette. On ne savait pas pourquoi certains gaz se liquéfiaient à la compression et d'autres ne se liquéfiaient pas. Le rôle du refroidissement et l'éventualité même de la liquéfaction restaient obscurs. La situation s'éclaircit à la suite des recherches classiques du physicien irlandais Thomas Andrews (1813-1885) qu'il réalisa de 1861 à 1869. Andrews étudia de façon systématique l'allure des isothermes du bioxyde de carbone (CO_2) à différentes températures, et à la suite de ces recherches introduisit la notion de température critique. Il choisit le bioxyde

de carbone en connaissance de cause, car sa température critique (31 °C) est proche de la température ambiante et sa pression critique (72,9 atm) est accessible. Il s'avéra qu'aux températures supérieures à 31 °C les isothermes du bioxyde de carbone décroissent de façon monotone et ont la forme d'hyperboles. Au-dessous de cette température il vit apparaître sur les isothermes des segments horizontaux le long desquels la compression du gaz entraîne sa liquéfaction sans que la pression croisse. Il fut ainsi établi que *par compression on n'arrive à liquéfier un gaz que si sa température est inférieure à sa température critique. Si la température du gaz est plus grande que la température critique, aucun accroissement de la pression ne peut permettre de le liquéfier.*

3. On détermine facilement la position du segment horizontal GL de l'isotherme à l'aide de l'égalité thermodynamique de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{101.2}$$

On doit remarquer pour cela qu'à partir de l'état G (fig. 98) la substance peut passer dans l'état L par deux transformations isothermes: le long de l'isotherme GCL correspondant à l'état biphasé de la substance et suivant l'isotherme théorique $GACBL$ d'une substance physiquement homogène, qui comporte le segment instable ACB. Appliquons l'égalité de Clausius au cycle quasi statique $GCLBCAG$. Comme c'est une transformation isotherme, l'égalité de Clausius s'écrit $\oint \delta Q = 0$. D'autre part, $\delta Q = dU + PdV$, $\oint dU = 0$, de sorte que $\oint PdV = 0$ ou

$$\int\limits_{GCL} P\,dV + \int\limits_{LBCAG} P\,dV = 0.$$

Cette relation peut être récrite de la façon suivante:

$$\int\limits_{LCG} P\,dV = \int\limits_{LBCAG} P\,dV.$$

Il en résulte que l'aire du rectangle $QLGR$ doit être égale à l'aire du polygône curviligne $QLBCAGR$. La droite GCL doit être telle que les aires $GACG$ et $CBLC$ (hachurées sur la fig. 98) soient égales. C'est la *règle* dite *de Maxwell*. Nous donnerons au § 112, pt. 2 une autre démonstration de cette règle.

4. Si on prend pour état initial de la substance l'état liquide (point D sur l'isotherme), lors de la détente isotherme son point figuratif se déplacera vers le point L de l'isotherme où apparaît une nouvelle phase, la phase gazeuse. La transformation isotherme de détente du mélange de deux phases s'effectue ensuite suivant

la partie horizontale *LCG* de l'isotherme. Au point *G* toute la substance se trouve à l'état gazeux. La détente isotherme ultérieure se poursuit suivant la partie *GE* de l'isotherme, la substance étant partout à l'état gazeux.

Dans des conditions spéciales on peut réaliser les états représentés par les segments *GA* et *BL* de l'isotherme. Ces états sont dits

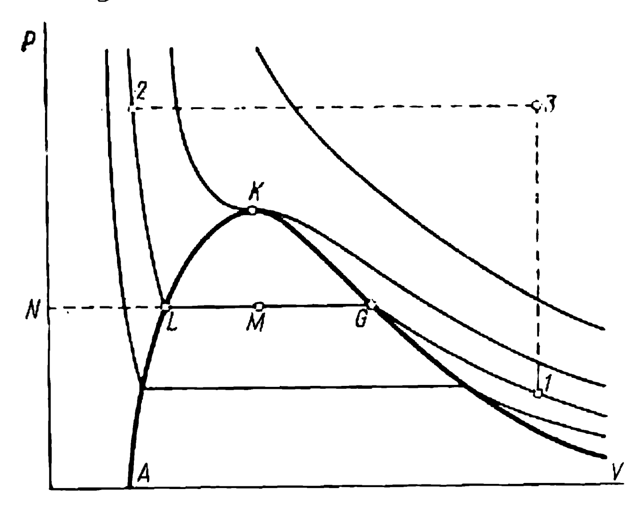


Fig. 100

métastables. Le segment *GA* représente ce que l'on appelle la *vapeur sursaturée* et le segment *BL* le *liquide surchauffé*. Ces deux phases ne sont que relativement stables. Elles n'existent que tant qu'elles ne se trouvent pas en contact avec une autre phase plus stable. Par exemple, si on introduit une goutte de liquide dans de la vapeur sursaturée, celle-ci passe à l'état saturé. Un liquide surchauffé se met à bouillir si on y introduit des bulles d'air ou de la vapeur *). Nous examinerons les états métastables au chapitre X.

5. La figure 100 représente de manière schématique une famille d'isothermes réelles. La courbe *ALKG* en gros trait reliant les extrémités des segments horizontaux des isothermes divise le plan *VP* en deux régions. La région comprise entre la courbe *ALKG* et

*) A côté du terme « gaz » on utilise celui de « vapeur ». Ces termes apparurent à une époque où on estimait que toute vapeur pouvait être liquéfiée, et les gaz étaient les substances non liquéfiables. Cette distinction a perdu toute signification depuis que tous les gaz ont été liquéfiés. Gaz et vapeur sont des choses identiques. Lorsqu'on parle de la vapeur d'un liquide, on ne cherche qu'à souligner qu'il s'agit du gaz obtenu par vaporisation du liquide. Ce n'est que par habitude qu'on parle de vapeur d'eau et non de gaz d'eau, de vapeur saturée et non de gaz saturé, etc.

l'isobare $P = 0$ correspond aux *états diphasés de la substance*. Cela signifie que tout point représentatif de cette région représente l'état d'une substance physiquement non homogène puisque constituée par du liquide et par de la vapeur saturée. Au-dessous de l'isobare $P = 0$ l'état diphasé est impossible puisque la pression de la vapeur ne peut être plus petite que zéro. La région située au-dessus de la courbe $ALKG$ et au-dessous de l'isobare $P = 0$ correspond, elle, aux *états à phase unique*. Chaque point appartenant à cette région représente l'état d'une substance physiquement homogène. On doit remarquer que les points se trouvant au-dessous de la courbe limite $ALKG$ peuvent représenter aussi bien des états à deux phases que des états à phase unique auxquels correspondent les isothermes théoriques à forme ondulée. Ce sont tout d'abord les états métastables — *liquide surchauffé* et *vapeur sursaturée*, et d'autre part, ce sont les états absolument instables auxquels correspondent les parties montantes des isothermes théoriques. Ces états n'importent qu'aux raisonnements théoriques, comme ceux que nous avons utilisés pour démontrer la règle de Maxwell.

6. Choisissons dans le domaine binaire un point M (fig. 100). Ce point représente l'état d'une substance composée de gaz et de liquide. Déterminons les teneurs relatives de ces phases. Nous poserons pour simplifier que la masse de la substance est égale à l'unité. Les volumes spécifiques du liquide et du gaz seront alors représentés par les longueurs des segments NL et NG et le volume V_M de toute la substance par la longueur du segment NM. En notant m_g la masse de gaz et m_l la masse de liquide, on a

$$V_M = NM = m_l NL + m_g NG.$$

Comme $m_l + m_g = 1$, cette relation s'écrit aussi

$$(m_l + m_g)\, NM = m_l NL + m_g NG.$$

On en tire

$$\frac{m_l}{m_g} = \frac{NG - NM}{NM - NL},$$

ou

$$\frac{m_l}{m_g} = \frac{MG}{LM} \tag{101.3}$$

Ainsi le point M divise le segment de droite LG en segments LM et MG dont les longueurs sont inversement proportionnelles aux masses du liquide et du gaz. Ce résultat est connu sous le nom de *loi du levier*.

7. L'examen de la figure 100 permet d'en déduire une conclusion de principe importante. Soit *1* le point représentatif de l'état initial du gaz se trouvant à une température inférieure à la température

critique. Soumettons le gaz à une compression isotherme. Au point *G* commence sa liquéfaction qui se termine au point *L*. Si on poursuit la compression suivant l'isotherme *L2*, la substance reste toujours à l'état liquide. Nous avons transformé la substance gazeuse (*1*) en substance liquide (*2*) et nous avons pu déceler *où commence cette transformation et comment elle évolue*. Or nous pouvons réaliser cette transformation d'une manière différente. Echauffons le gaz à volume constant jusqu'à ce que sa température et sa pression dépassent les valeurs critiques (droite *13*). Ensuite, en maintenant constante la pression, refroidissons le gaz au-dessous de sa température critique (droite *32*). Nous arriverons au même état *2*, i.e. nous transformerons le gaz en liquide. Mais ce faisant, *la substance reste tout le temps physiquement homogène, ses propriétés varient de façon continue et on ne pourra plus dire que la liquéfaction s'est produite à un certain instant.*

Lorsqu'on se trouve dans le domaine à phase unique, les états initial *1* et final *2* d'une substance physiquement homogène peuvent être quelconques. Le passage de l'état initial à l'état final peut être réalisé suivant n'importe quelle courbe reliant les points *1* et *2*. Si cette courbe traverse le domaine binaire, l'homogénéité physique de la substance ne pourra pas subsister, car la substance se subdivise en deux phases — la phase liquide et la phase gazeuse. A la sortie du domaine binaire, la substance devient à nouveau physiquement homogène et parvient ainsi à l'état final *2*. Mais si la courbe de transition contourne le domaine binaire, il n'y aura aucune transformation et la substance sera tout le temps physiquement homogène. Ce comportement a été mis en évidence par Andrews par étude des isothermes expérimentales du bioxyde de carbone. Lorsque l'état d'une substance est représenté par un point figuratif se trouvant juste au-dessus de la courbe frontière *ALKG*, selon Andrews, la distinction entre phase liquide et phase gazeuse ne pourra être que quantitative et non qualitative. La transition entre ces phases s'effectue alors de façon continue. C'est ce que l'on entend lorsqu'à la suite de Van der Waals on parle de la *continuité des états liquide et gazeux d'une substance*. Ce n'est que lorsque le point figuratif se trouve au-dessous de la courbe frontière *ALKG* où la substance se partage entre une phase liquide et une phase gazeuse, qui sont séparées l'une de l'autre par une interface et qui possèdent des propriétés physiques différentes, qu'il est physiquement justifié de distinguer les états liquide et gazeux des substances.

8. La théorie de Van der Waals exposée plus haut, tout en étant d'une extrême simplicité, donne une description fidèle et qualitativement correcte du comportement des substances lors de leurs transformations de l'état liquide à l'état gazeux et vice versa. Cette théorie réussit à mettre de l'ordre là où régnait l'ambiguïté. On éprouve une grande admiration devant la simplicité de cette belle

théorie expliquant une énorme masse de phénomènes. Cependant on est encore loin d'une complète pénétration dans la physique de ces phénomènes. Dans le domaine particulièrement intéressant des liquides et des gaz fortement comprimés, y compris les états diphasés, l'équation de Van der Waals est théoriquement inconséquente et parfois se trouve en désaccord avec l'expérience. On peut dire que la théorie de Van der Waals est une théorie thermodynamique fondée sur une équation d'état résultant d'une extrapolation des données théoriques et expérimentales. Or toute théorie moléculaire conséquente doit pouvoir donner une description qualitative et quantitative correcte du comportement des substances, notamment de ses transformations de phase, sans s'appuyer sur des considérations supplémentaires. Aujourd'hui encore une telle théorie nous manque.

PROBLÈMES

1. Appliquons aux cycles de transformations *LBCL* et *CAGC* (fig. 98) l'égalité de Clausius. On constate alors que les aires des cycles *LBCL* et *CAGC* sont nulles, ce qui implique que la courbe *LBCAG* doit être confondue avec la courbe *LCG*. Quelle est la raison de cette contradiction?

Solution. Dans le domaine à deux phases du diagramme le point représentatif ne peut caractériser univoquement l'état de la substance. Ce point représente ou bien l'état d'équilibre entre deux phases, ou bien l'état d'une substance physiquement homogène qui est absolument instable. Considérons par exemple le cycle *LBCL*. Au point *C* où le point figuratif quitte la coube *BC* et s'engage sur la droite *CL*, une substance physiquement homogène se partage entre une phase liquide et une phase gazeuse. C'est une transformation irréversible à laquelle l'égalité de Clausius ne s'applique pas et on doit utiliser l'inégalité (38.5). Dans notre cas cette inégalité s'écrit $\oint\limits_{LBCL} P\,dV \leqslant 0$ et signifie que l'aire du cycle *LBCL* est négative, résultat qui est correct. En parcourant le cycle inverse *LCBL*, l'aire du cycle est positive et l'inégalité de Clausius n'est plus vérifiée. Cela signifie que ce cycle est irréalisable et qu'au point *C* les deux phases de la substance ne peuvent se réduire à une seule phase. La situation est analogue dans le cas du cycle *GACG*. Le cycle direct *GACG* est thermodynamiquement possible et le cycle inverse ne l'est pas.

2. Quelle est la capacité calorifique C_P d'une substance composée de deux phases dont le point représentatif se trouve au-dessous de la courbe *ALKG* (fig. 100)?

Réponse. $C_P = \infty$. Il suffit de remarquer que dans cette région les isobares sont confondues avec les isothermes.

§ 102. Propriétés des substances à l'état critique. Détermination des paramètres critiques

1. Nous avons mentionné plus haut que la notion de température et d'état critiques fut introduite par Andrews à la suite de l'étude des isothermes expérimentales du bioxyde de carbone (CO_2). Les précurseurs de Andrews furent Cagniard de La Tour (1777-1859)

et D. I. Mendéléev (1834-1907). En 1822, Cagniard de La Tour nota qu'une bille de quartz placée dans un tube métallique scellé à parois épaisses rempli d'alcool pouvait s'y déplacer presque sans éprouver de résistance lorsque le tube était porté à une température supérieure à une certaine température. Afin de rendre l'effet observable, il remplaça le tube métallique par des tubes de verre scellés aux deux bouts et remplis de liquides différents. Il constata que l'effet apparaissait à une température où disparaissait la frontière de séparation du liquide et du gaz. En se fondant sur ces résultats Cagniard de La Tour arriva à conclure qu'il existait pour chaque liquide une température au-dessus de laquelle la substance ne pouvait exister qu'à l'état gazeux. En 1861, D. I. Mendéléev aboutit à la même conclusion en remarquant qu'à une certaine température les liquides cessaient de monter dans les tubes capillaires, ce qui signifiait que la tension superficielle des liquides devenait nulle. A la même température la chaleur latente de vaporisation devenait nulle. Mendéléev appela cette température *température d'ébullition absolue*. Selon Mendéléev, au-dessus de cette température le gaz ne saurait être liquéfié quelle que soit la pression appliquée.

2. Nous avons défini le point critique K comme le point d'inflexion de l'isotherme critique, où la tangente à l'isotherme est horizontale (cf. § 100, pt. 1). On peut définir encore ce point comme la limite vers laquelle tendent les parties horizontales des isothermes lorsque la température tend vers sa valeur critique (voir fig. 100). Cette définition est à la base d'une méthode de détermination des paramètres critiques P_k, V_k, T_k, due à Andrews. On relève une famille d'isothermes à différentes températures. L'isotherme limite pour laquelle le segment horizontal LG se réduit à un point est l'isotherme critique; le point correspondant est le point critique. L'inconvénient majeur de la méthode d'Andrews est d'être fort laborieuse.

3. Un procédé beaucoup plus simple dû en fait à Cagniard de La Tour consiste à déterminer la température à laquelle disparaît le ménisque. On prend une éprouvette en verre ordinaire ou en verre de silice, partiellement remplie de liquide. Par ébullition du liquide on évacue l'air dissous, puis on scelle le tube. Le tube contient alors une substance physiquement inhomogène, constituée par du liquide et de la vapeur saturée; ces deux phases sont séparées l'une de l'autre par une frontière nette et bien visible que l'on appelle ménisque (fig. 101). Pour les expériences de démonstration on peut utiliser du bioxyde de carbone liquide (t_k = 31 °C, P_k = 72,9 atm) ou de l'éther (t_k = 194 °C, P_k = 35 atm). Le tube rempli de liquide est chauffé dans un four où on assure une bonne circulation d'air pour que l'échauffement du tube soit uniforme. On peut négliger la dilatation thermique des parois du tube et considérer que l'échauffement s'effectue pratiquement à volume constant. Supposons que

la quantité de substance ait été choisie telle que le point *1* figurant son état initial se trouve sur la droite verticale *1K* passant par le point critique *K* (fig. 102). A mesure que la température s'élève, le point figuratif monte sur la droite *1K*. Tant que la température est inférieure à la valeur critique, le ménisque est bien visible. Lors de l'échauffement le ménisque reste pratiquement à une même

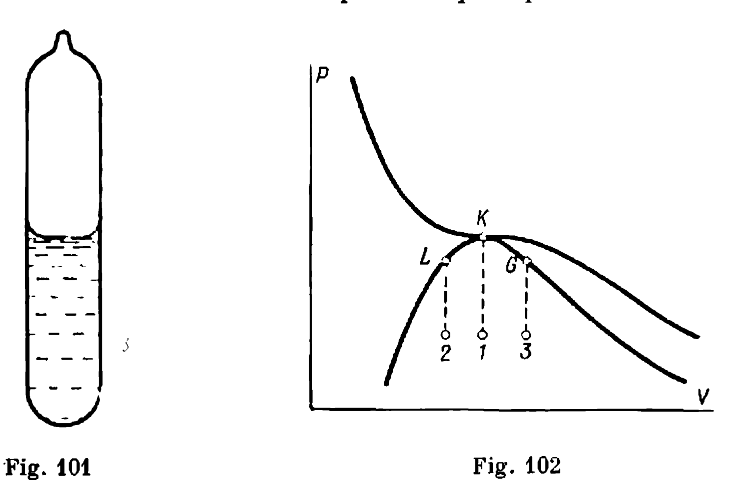


Fig. 101 Fig. 102

hauteur. Lorsqu'on s'approche de la température critique, la courbure du ménisque diminue continuellement par suite de la diminution de la tension superficielle à la frontière de séparation liquide — vapeur saturée. Le ménisque devient d'abord plan, puis disparaît lorsqu'il atteint la température T_k. A partir de cet instant, la substance devient physiquement homogène et reste telle aux températures supérieures. Lors du refroidissement la substance reste physiquement homogène tant que la température critique n'aura pas été atteinte. En passant par le point critique *K* la substance se partage à nouveau en deux phases. On voit apparaître des gouttelettes de brouillard et la substance prend un aspect trouble. Les gouttelettes précipitent rapidement et on voit réapparaître le ménisque marquant la frontière entre le liquide et la vapeur.

4. Supposons maintenant que le tube contienne un « surplus » de liquide. Le point figuratif de l'état de la substance se déplacera à l'échauffement à partir du point initial *2* le long de la verticale *2L* (fig. 102). Lorsqu'il atteint le point *L*, où la température est encore au-dessous de sa valeur critique, toute la substance passe à l'état liquide. On pourrait s'attendre à ce qu'à l'échauffement le ménisque subsiste. Le ménisque se déplace de façon monotone vers le sommet du tube et lorsque celui-ci est atteint, le tube se trouve complètement rempli de liquide homogène. On devrait observer

un effet analogue si le tube contenait moins de liquide qu' « il n'en faut ». Partant du point initial *3*, le point figuratif de l'état de la substance se déplace suivant la verticale ascendante *3G*. Au point *G* qui se trouve au-dessous de la température critique, toute la substance passe à l'état de vapeur. Le ménisque se déplace vers le fond du tube et disparaît alors que la température est encore inférieure à sa valeur critique.

Ainsi pourrait-on penser que pour observer la disparition du ménisque il faut introduire dans un tube donné une quantité de liquide parfaitement déterminée. S'il en était ainsi la méthode de disparition du ménisque serait pratiquement irréalisable. En réalité la situation est tout autre. Pour que le ménisque disparaisse, il n'est pas nécessaire d'introduire dans l'éprouvette une quantité strictement dosée de liquide, il suffit que la quantité de liquide utilisé soit proche de celle qui correspond à la verticale *1K*. En effet, selon l'équation (100.3), la compressibilité du liquide au point critique est infiniment grande

$$\gamma = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty. \qquad (102.1)$$

Par suite, au point critique et dans son voisinage, la densité de la substance se trouvant au fond de l'éprouvette doit augmenter notablement sous l'action de son propre poids, tandis que la densité de la substance qui se trouve dans la partie supérieure de l'éprouvette doit diminuer. C'est le physicien belge Guye qui, en 1892, prévit l'existence de cet « effet gravitationnel », expérimentalement cet effet ne fut observé que plus tard. Pour donner une idée de l'importance de l'effet, nous donnons dans le tableau 11 la répartition de

Tableau 11

Distance du fond de l'éprouvette, cm	0,2	3,8	4,6	5,8	6,8
Densité pour $t = t_m$, g/cm³	0,273	0,235	0,205	0,195	0,185
Densité pour $t - t_m = 1$ °C, g/cm³	0,252	0,240	0,230	0,215	0,200

la densité de l'heptane (C_7H_{16}) suivant la hauteur de l'éprouvette qui fut mesurée par A. Z. Golik et E. I. Chimanskaïa à l'Université de Kiev (voir aussi problème à la fin du paragraphe). Dans ce tableau t_m désigne la température de disparition du ménisqu , que l'on pose être égale à la température critique. La densité critique de l'heptane est égale à 0,2355 g/cm³, sa température critique est égale à 266,8 °C et sa pression critique à 26,8 atm.

On voit dans le tableau que pour une variation de hauteur de 6,6 cm la densité de l'heptane varie de 37 % à la température critique; à une température plus grande de 1°, elle varie de 22 % si on prend pour 100 % la densité critique. A titre de comparaison, calculons par la formule barométrique la variation relative de la densité de l'air pour une variation d'altitude égale à 6,6 cm à $T = 273$ K:

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{\mu g h}{RT} = 0{,}82 \cdot 10^{-5} = 0{,}82 \cdot 10^{-3}\,\%,$$

cette valeur est près de cinquante mille fois plus petite que celle que l'on observe pour l'heptane à proximité du point critique. Lors de l'interprétation de nombreuses données expérimentales on ne tenait aucun compte de l'effet gravitationnel, ce qui conduisait à des conclusions erronées. Nous voyons ainsi qu'il n'est pas du tout nécessaire de remplir les éprouvettes avec des quantités strictement dosées de substance liquide. Grâce à l'importante variation de la densité avec la hauteur, il ne peut subsister dans l'ampoule se trouvant à la température critique qu'une couche infiniment mince de substance à l'état critique (ayant donc la densité critique). C'est dans cette couche que se produit la disparition du ménisque. La quantité de liquide que l'on doit verser dans l'éprouvette ne doit donc pas être strictement dosée. Il faut seulement que la couche infiniment mince de substance se trouve dans l'éprouvette.

5. La méthode de disparition du ménisque convient à la détermination précise des températures critiques. Ayant déterminé la température critique, il est assez facile de mesurer la pression critique. On peut, par exemple, soumettre la substance à une compression isotherme et observer l'instant où apparaît le point d'inflexion sur l'isotherme critique. Il est par contre délicat de mesurer la densité critique puisque au point critique la compressibilité est infinie. On peut mesurer la densité critique en utilisant le même équipement qui sert à observer la disparition du ménisque. Pour cela on prend plusieurs éprouvettes dans lesquelles on verse « trop » et « pas assez » de substance liquide, afin qu'à l'échauffement le ménisque se place au sommet ou au fond de l'éprouvette. Aux instants où ce résultat se trouve réalisé, l'éprouvette est entièrement remplie de liquide ou de vapeur saturée. En divisant la masse de substance par le volume de l'éprouvette, on obtient la densité du liquide ρ_l ou celle de la vapeur saturée ρ_v à la température de l'expérience. On construit alors avec ces données expérimentales la courbe de variation de la densité avec la température pour la vapeur saturée (courbe inférieure sur la figure 103) et pour le liquide qui est en équilibre avec la vapeur (courbe supérieure sur la figure 103). On construit encore la courbe AK correspondant à la moyenne arithmétique des densités du liquide et de la vapeur $^1/_2\,(\rho_l + \rho_v)$. L'expé-

rience montre que cette dernière courbe est très peu différente d'une droite. Le point d'intersection de cette droite avec l'isotherme verticale $T = T_k$ est le point critique.

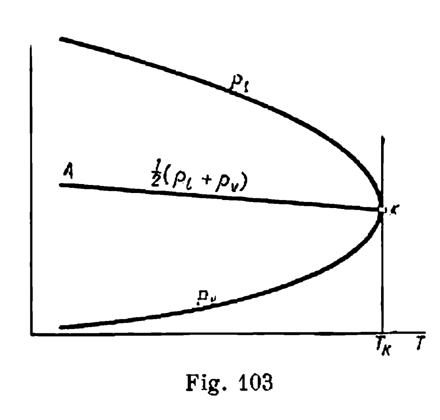


Fig. 103

6. A. I. Nadejdine (1858-1886), disciple du professeur M. P. Avenarius (1835-1895), mit au point une méthode différente pour la mesure des températures critiques. Il inventa un dispositif qu'il baptisa *densimètre différentiel* (fig. 104). Un tube AA vide était amené en position horizontale à l'aide d'un poids F. Si le tube est partiellement rempli de liquide, celui-ci se rassemble près de l'une des extrémités du tube et l'équilibre est rompu. Si maintenant on échauffe le tube jusqu'à la température critique de la substance qu'il renferme, les densités du liquide et de la

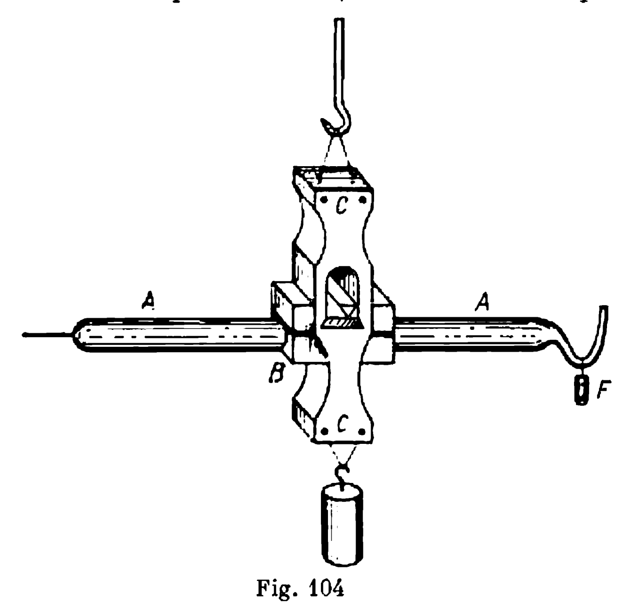


Fig. 104

vapeur s'égalisent et l'équilibre mécanique se trouve rétabli. Cette méthode astucieuse présente l'avantage d'être utilisable dans le cas de substances non transparentes (brome, iode) dont le ménisque est invisible, ou dans le cas où la substance étudiée attaque le verre (eau à haute

température par exemple). Ce procédé est cependant moins précis que la méthode de disparition du ménisque et du fait de l'effet gravitationnel donne toujours des valeurs exagérées de la température critique.

7. Pour conclure notons quelques propriétés des substances se trouvant à la température critique ou dans son voisinage. Il résulte de la formule (35.3), i.e.

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \qquad (102.2)$$

qu'au point critique la différence des capacités calorifiques $C_P - C_V$ tend vers l'infini. En effet, au point critique, la compressibilité isotherme est infiniment grande tandis que la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ne présente aucune singularité. Par conséquent C_P doit tendre vers l'infini puisqu'il faut que C_V soit plus grand que zéro pour que la substance soit stable. Ce résultat devient évident en remarquant que lorsque la substance coexiste dans deux phases, C_P est infiniment grande (voir problème 2 du paragraphe précédent). Elle reste infinie à la limite où l'état à deux phases se transforme en état critique. Quant à C_V, des considérations théoriques, que nous n'avons pas à développer, montrent également qu'au point critique $C_V = \infty$. Ce résultat est, semble-t-il, confirmé par l'expérience.

Une particularité intéressante du comportement des substances à l'état critique est la *lenteur de l'établissement de l'état d'équilibre*. Par exemple, dans le cas de l'heptane, pour que la répartition de sa densité dans le champ de pesanteur à température constante arrive à l'équilibre, il faut attendre au moins un jour. Une fois l'équilibre atteint, après une petite variation de température (quelques centièmes de degré), il faut encore un jour pour que le système parvienne à un nouvel état d'équilibre. Cette lenteur d'établissement de l'équilibre détermine l'effet d'*hystérésis de la densité*. Si on mesure la densité de la substance en un même point de l'éprouvette, d'abord en élevant lentement la température, puis en la diminuant, on trouve qu'à une même température la densité est différente suivant que la mesure aura été faite pendant la montée ou pendant la diminution de la température. Pour l'heptane l'hystérésis de la densité disparaît à 10-15 °C au-dessus de la température critique.

PROBLÈME

Etant donnée une substance physiquement homogène vérifiant l'équation de Van der Waals et soumise à l'action du champ de pesanteur, déterminer la répartition de sa densité à proximité de son point critique.

S o l u t i o n. Au point critique $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$. Par suite dans le voisinage de ce point le premier terme du développement en série de Taylor est de la forme

$$P - P_k = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{cr}(V - V_k)^3 + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{cr}(T - T_k).$$

Après calcul des dérivées de l'équation de Van der Waals et compte tenu des formules (100.2) on obtient

$$P - P_k = -\frac{9}{16}\frac{RT_k}{V_k^4}(V - V_k)^3 + \frac{3}{2}\frac{R}{V_k}(T - T_k).$$

Remplaçons V par la densité $\rho = \mu/V$, μ étant le poids moléculaire. En utilisant l'équation de l'hydrostatique $P - P_k = -\rho_k gh$, on obtient dans l'approximation mise en œuvre

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3}\sqrt[3]{6\frac{\mu gh + \frac{3}{2}R(T - T_k)}{RT_k}}. \qquad (102.3)$$

La hauteur h est mesurée à partir du niveau où la densité de la substance atteint sa valeur critique, le sens positif étant celui de la verticale ascendante. En particulier pour $T = T_k$ on a

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3}\sqrt[3]{\frac{6\mu gh}{RT_k}}. \qquad (102.4)$$

Loin du point critique on peut admettre que le gaz est parfait, donc dans ce cas la variation relative de la densité avec la hauteur serait égale à

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = -\frac{\mu gh}{RT}. \qquad (102.5)$$

A température et poids moléculaire égaux, cette quantité est plus petite que la précédente de $\alpha = \frac{2\sqrt{6}}{3}\left(\frac{RT}{\mu gh}\right)^{2/3}$ fois. Pour l'air ($\mu = 28{,}8$, $T_k = 132{,}5$ K) avec $h = 1$ cm $\alpha \approx 8700$, $(\rho - \rho_k)/\rho_k \approx -1/100$.

§ 103. Énergie interne d'un gaz de Van der Waals

1. L'équation d'état d'une substance physiquement homogène étant connue, les méthodes générales de la thermodynamique permettent de calculer son énergie interne en fonction de son volume V à température constante. On utilise pour cela l'équation (34.2). Appliquons cette méthode à une mole de gaz de Van der Waals. Ecrivons encore une fois l'équation (34.2):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \qquad (103.1)$$

On tire de l'équation de Van der Waals

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V - b} = P + \frac{a}{V^2}.$$

d'où

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \tag{103.2}$$

En intégrant le long de l'isotherme

$$U = -\frac{a}{V} + f(T), \tag{103.3}$$

où $f(T)$ est la « constante d'intégration » qui peut dépendre de la température T et que l'on peut exprimer en fonction de C_V. Selon (18.3)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{df}{dT} \tag{103.4}$$

Il en résulte que la chaleur molaire C_V du gaz de Van der Waals ne peut dépendre que de sa température T. On tire donc de la dernière relation

$$f(T) = \int C_V(T)\, dT,$$

et par suite

$$U = \int C_V(T)\, dT - \frac{a}{V}. \tag{103.5}$$

Si on peut négliger la variation de C_V en fonction de la température, cette formule se simplifie:

$$U = C_V T - \frac{a}{V} \tag{103.6}$$

Comme nous avons supposé dans ce qui précède que la substance était physiquement homogène, les résultats ci-dessus ne sont valables que pour les états où il n'y a qu'une seule phase. Ils ne sont pas vérifiés si la substance coexiste en deux phases. Dans le cas particulier où l'isotherme le long de laquelle on intégrait pour obtenir la formule (103.3) traverse le domaine binaire, cette intégration doit être effectuée non pas le long de l'isotherme réelle, mais le long de l'isotherme théorique comportant un segment de courbe ascendant correspondant aux états absolument instables de la substance.

2. On peut déduire la formule (103.5) à partir de considérations moléculaires et cinétiques simples. L'énergie interne d'un gaz se compose de l'énergie cinétique des mouvements thermiques des molécules et de l'énergie potentielle de leurs interactions. En vertu du théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté, l'énergie cinétique du mouvement thermique est définie de façon univoque par la température du gaz et ne dépend pas de son volume. Si la température est maintenue constante, l'énergie cinétique est constante. Si on utilise le modèle des billes rigides, aux forces de répulsion (qui se manifestent lors des chocs) ne correspond aucune énergie potentielle. La totalité de l'énergie

potentielle n'est déterminée que par les forces d'attraction s'exerçant entre les molécules. Comme ces forces se réduisent à la pression moléculaire $P_i = a/V^2$ que la couche de gaz périphérique exerce sur le restant du gaz, le calcul de l'énergie potentielle peut se faire à l'échelle macroscopique. Le travail que l'on doit fournir à l'encontre de cette pression intérieure correspond à l'accroissement de l'énergie potentielle lors de la détente isotherme du gaz. Pour une détente à partir du volume V_1 jusqu'au volume V, cet accroissement vaut

$$\int_{V_1}^{V} P_i\,dV = \int_{V_1}^{V} \frac{a}{V^2}\,dV = -\frac{a}{V} + \frac{a}{V_1} = -\frac{a}{V} + \text{const.}$$

En ajoutant cette valeur à l'énergie cinétique $f(T)$ du mouvement thermique, on retrouve la formule (103.3).

PROBLÈME

Trouver l'expression de l'entropie du gaz de Van der Waals.

Solution. $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$. En utilisant (45.17) et la définition de la capacité calorifique, on obtient

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \frac{C_V}{T}\,dT.$$

Utilisons l'équation de Van der Waals et intégrons. L entropie d'une mole de gaz est égale à

$$S = R\ln(V-b) + \int \frac{C_V(T)}{T}\,dT + \text{const.} \tag{103.7}$$

Pour un nombre variable de particules de gaz

$$S = \nu\left[R\ln\frac{V-\nu b}{\nu} + \int \frac{C_V(T)}{T}\,dT + \text{const}\right], \tag{103.8}$$

où ν est le nombre de moles du gaz; la constante additive figurant entre crochets ne dépend pas du nombre de moles. Si C_V ne dépend pas de la température

$$S = \nu\left[R\ln\frac{V-\nu b}{\nu} + C_V\ln T + \text{const}\right]. \tag{103.9}$$

§ 104. Effet Joule-Thomson pour le gaz de Van der Waals

1. Nous avons exposé au § 46 la théorie thermodynamique générale de l'effet Joule-Thomson. Pour pouvoir en tirer des résultats concrets, on doit connaître l'équation d'état du gaz considéré. Supposons que ce soit l'équation de Van der Waals et commençons par l'effet Joule-Thomson différentiel. Nous avons montré au § 46 que si dans l'expérience de Joule-Thomson on maintenait des deux

côtés du tampon d'ouate une petite différence de pression $P_2 - P_1 = \Delta P$, la différence de température qui apparaissait lors de l'écoulement permanent du gaz était égale à

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P} \tag{104.1}$$

Comme le gaz s'écoule en allant de la plus grande pression vers la plus petite $P_2 - P_1$ est une quantité négative. Si la température du gaz s'abaisse lorsqu'il traverse le tampon $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0\right)$, on dit que l'effet Joule-Thomson est *positif*. Dans le cas contraire où la température augmente $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0\right)$ l'effet est dit *négatif*.

Il n'est pas commode de calculer la dérivée $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ à partir de l'équation de Van der Waals puisqu'elle est du troisième ordre en V. Il vaut mieux utiliser l'identité

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

et ramener la formule (104.1) à la forme

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{104.2}$$

En calculant les dérivées $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ à partir de l'équation de Van der Waals et en portant les expressions obtenues dans (104.2) on trouve

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \tag{104.3}$$

2. Considérons le cas simple d'un gaz raréfié. Dans ce cas les termes contenant a et b sont petits. On peut se contenter de l'approximation linéaire en rejetant tous les termes où a et b sont de puissances supérieures. Dans cette approximation on doit remplacer $(V - b)$ par V et calculer la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ à l'aide de l'équation de Clapeyron. On trouve ainsi

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_P}. \tag{104.4}$$

Dans le cas où $\frac{2a}{RT} - b > 0$, on a $\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0$ et le gaz se refroidit. Lorsque $\frac{2a}{RT} - b < 0$, on a $\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0$ et le gaz se réchauffe. Dans le cas particulier où $b = 0$, $a \neq 0$, le gaz se refroidit toujours; pour $a = 0$, $b \neq 0$, le gaz s'échauffe toujours. Le premier résultat est évident puisqu'à la détente l'énergie cinétique du mouvement thermique est consommée dans le travail fourni à l'encontre des forces d'attraction moléculaires. Le second résultat est moins évident puisque dans ce cas les forces moléculaires ne produisent aucun travail lors de la détente du gaz. Le résultat de la transformation de Joule-Thomson dépend non seulement de la variation de l'énergie interne du gaz, mais encore du travail extérieur qu'il fournit à la détente. C'est une transformation qui évolue à enthalpie constante. Si $a = 0$, l'équation de Van der Waals s'écrit $P(V - b) = RT$. Par suite l'enthalpie du gaz est égale à *)

$$I = U + PV = (C_V + R)\,T + Pb = C_PT + Pb.$$

En imposant la constance de l'enthalpie on a $C_P\,\Delta T + b\,\Delta P = 0$, i.e.

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{b}{C_P} < 0,$$

résultat conforme à la formule (104.4).

Pour $T = 2a/Rb$, la variation de température est nulle. La température

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4}\,T_k = 2T_B \qquad (104.5)$$

est appelée *température d'inversion de l'effet Joule-Thomson différentiel*. Dans les expériences Joule-Thomson effectuées au-dessous de cette température le gaz se refroidit et au-dessus de T_i le gaz se réchauffe. Pour la plupart des gaz la température d'inversion se situe bien au-dessus de la température ordinaire. Ces gaz se refroidissent dans l'expérience de Joule-Thomson. Pour l'hydrogène et l'hélium la température d'inversion se situe bien au-dessous de la température ordinaire. Par suite, dans les expériences de Joule-Thomson, ces gaz se réchauffent (effet Joule-Thomson négatif).

3. Considérons maintenant le cas de gaz denses. Si on leur applique l'équation de Van der Waals, nous obtiendrons des résultats qui ne seront corrects que qualitativement. Or les méthodes que nous étudions sont applicables à n'importe quelle équation d'état.

---

*) A l'aide de la formule (35.2) on peut se rendre compte que la relation de R. Mayer $C_P = C_V + R$ est vérifiée dans ce cas.

En se fondant sur une équation empirique plus précise que l'équation de Van der Waals, on obtiendra des résultats plus précis.

Comme la quantité C_P est positive et la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ est négative, le signe de l'effet Joule-Thomson dépend du signe du numérateur de la formule (104.3). L'effet est négatif (le gaz s'échauffe) si

$$\frac{bRT}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^2}>0$$

soit

$$T>\frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2 \qquad (104.6)$$

L'effet sera positif (le gaz se refroidit) si

$$T<\frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2 \qquad (104.7)$$

A la température

$$T=\frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2 \qquad (104.8)$$

les termes de correction a et b de l'équation de Van der Waals se compensent mutuellement et l'effet Joule-Thomson différentiel est nul. L'équation (104.8) se laisse représenter dans le plan VT par la courbe dite *courbe d'inversion de l'effet Joule-Thomson différentiel.* En utilisant les paramètres réduits τ et φ cette équation s'écrit

$$\tau=\frac{27}{4}\left(\frac{\varphi-\frac{1}{3}}{\varphi}\right)^2. \qquad (104.9)$$

La figure 105 représente en trait plein la courbe d'inversion correspondante. Dans la région délimitée par cette courbe et l'axe des abscisses, l'effet Joule-Thomson différentiel est positif ($\Delta T<0$). Au-dessus de cette courbe l'effet est négatif ($\Delta T>0$). La région où $\varphi<1/3$ n'a pas de signification physique puisque pour le gaz de Van der Waals le volume V ne peut être inférieur à b et par suite $\varphi>1/3$.

Pour la pratique il est préférable d'écrire l'équation de la courbe d'inversion (104.9) en coordonnées τ, π. A cet effet nous utiliserons l'équation réduite de Van der Waals (100.7). En éliminant le volume φ entre (100.7) et (104.9) nous obtenons après quelques réarrangements l'équation de la courbe d'inversion

$$\pi=24\sqrt{3\tau}-12\tau-27. \qquad (104.10)$$

En résolvant (104.10) nous trouvons

$$\tau=3\left(1\pm\frac{1}{6}\sqrt{9-\pi}\right)^2. \qquad (104.11)$$

La représentation graphique de cette fonction est donnée en pointillé sur la figure 106. On voit qu'à chaque valeur de la pression (tant qu'elle est inférieure à la valeur limite $\pi < 9$) correspondent deux points d'inversion de l'effet Joule-Thomson différentiel. L'effet est positif ($\Delta T < 0$) au-dessus du point d'inversion inférieur et

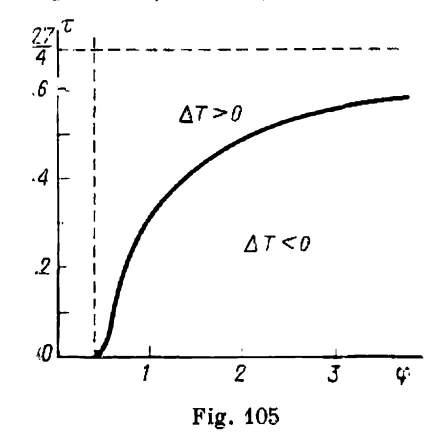


Fig. 105

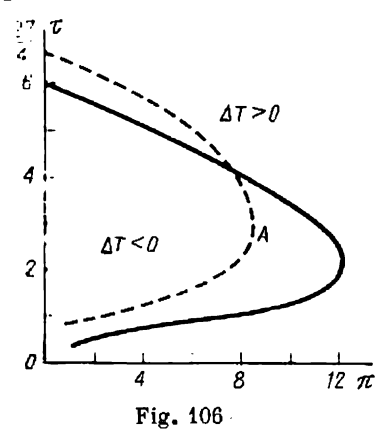


Fig. 106

au-dessous du point d'inversion supérieur. La position des points d'inversion dépend de la pression. Lorsque la pression augmente, le point d'inversion inférieur monte et le point supérieur s'abaisse, jusqu'à ce qu'ils soient confondus au point A (fig. 106). Ces prévisions de la théorie de Van der Waals sont en accord qualitatif avec l'expérience quoique les divergences quantitatives soient importantes. A titre d'exemple on a représenté sur la figure 106, à côté de la courbe d'inversion de Van der Waals, la courbe d'inversion expérimentale de l'hydrogène (courbe en trait plein). (Pour l'hydrogène $T_k = 33{,}3$ K, $P_k = 12{,}8$ atm.)

4. Passons maintenant à l'étude de l'effet Joule-Thomson intégral. Nous avons indiqué au § 46 que pour observer l'effet Joule-Thomson intégral on faisait passer le gaz à travers une valve de part et d'autre de laquelle existait une importante différence de pression. La variation de température $T_2 - T_1$ dans l'effet intégral est donnée par la formule (46.2) que nous écrivons ci-après sous la forme

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}\, dP. \qquad (104.12)$$

Suivant le signe de l'expression figurant sous le signe d'intégration la variation de température $T_2 - T_1$ peut être positive ou négative. Si dans tout le domaine des pressions utilisées l'effet Joule-Thomson différentiel est positif, l'effet intégral le sera aussi ; cela

signifie que le gaz se refroidit par laminage. C'est ce que l'on observe pour la plupart des gaz à la température ordinaire, par exemple pour l'air et pour le bioxyde de carbone. Si on prend un ballon de CO_2 comprimé à 100-200 atm et si on le laisse s'écouler dans l'atmosphère à travers une valve, le refroidissement du gaz sera tellement important qu'il se condensera à l'état de neige carbonique. L'hydrogène se comporte tout autrement, car à température ordinaire les effets Joule-Thomson différentiel et intégral sont négatifs. Au laminage l'hydrogène s'échauffe; cet échauffement provoquait parfois des accidents lors desquels l'hydrogène sous pression élevée s'enflammait spontanément en s'écoulant à travers des tuyaux en mauvais état. Lors d'une détente brusque l'hydrogène ne se refroidit que si sa température est inférieure à —80 °C. A plus hautes températures l'hydrogène s'échauffe toujours.

Du fait que l'effet Joule-Thomson intégral est utilisé dans la technique des basses températures, il est opportun d'examiner la question suivante. Considérons la transformation Joule-Thomson où un gaz se trouvant à une température initiale T_1 se détend jusqu'à une pression constante P_2 (la pression atmosphérique par exemple). Quelle doit être la pression initiale P_1 du gaz pour que son refroidissement soit maximal ? La différence de température $T_2 - T_1$ est donnée par la formule (104.12). Si la température initiale T_1 est donnée, cette différence ne dépend que de la pression initiale P_1 (puisque la pression finale P_2 est également fixée). On tire de la formule (104.12)

$$\frac{d}{dP_1}(T_2-T_1)=\frac{dT_2}{dP_1}=-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I\Big|_{P=P_1,\ T=T_1}.$$

En égalant à zéro cette dérivée on trouve la condition du maximum:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I=0 \quad \text{avec} \quad P=P_1, \quad T=T_1. \tag{104.13}$$

Or l'équation $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = 0$ est l'équation de la courbe d'inversion de l'effet différentiel. Par suite, pour obtenir le refroidissement maximal, il faut que le point initial T_1, P_1 se trouve sur la courbe d'inversion de l'effet Joule-Thomson différentiel.

Dans un cas, qui est d'ailleurs le plus important, l'intégration de (104.12) peut être menée jusqu'au bout de façon simple. C'est le cas où dans l'état initial le gaz se trouve sous grande pression, et après laminage sa pression finale est tellement petite qu'on peut le considérer comme un gaz parfait. Il est préférable d'effectuer le calcul en partant non de l'équation (104.12), mais de l'égalité des enthalpies du gaz dans ses états initial et final. Pour un gaz de Van der Waals, on exprime l'égalité des enthalpies à l'aide de (103.5):

$$\int_{T_0}^{T_1} C_V(T)\,dT-\frac{a}{V_1}+P_1V_1=\int_{T_0}^{T_2} C_V(T)\,dT-\frac{a}{V_2}+P_2V_2.$$

En bloquant les deux intégrales en une seule, en négligeant dans le second membre le terme a/V_2 et en utilisant l'équation de Clapeyron $P_2V_2 = RT_2$ on ob-

27—01733

tient dans cette approximation

$$\int_{T_2}^{T_1} C_V(T)\,dT - \frac{a}{V_1} + P_1V_1 = RT_2.$$

La pression P_1 se détermine à partir de l'équation de Van der Waals. On obtient finalement

$$\overline{C}_V(T_1-T_2) - \frac{2a}{V_1} + \frac{RT_1V_1}{V_1-b} = RT_2,$$

où $\overline{C}_V$ est la capacité calorifique moyenne du gaz à volume constant dans l'intervalle de T_1 à T_2. On tire de la formule précédente

$$T_2-T_1 = \frac{\frac{Rb}{V_1-b}T_1 - \frac{2a}{V_1}}{R+\overline{C}_V}. \qquad (104.14)$$

Le dénominateur étant une quantité essentiellement positive, le signe de l'effet ne dépend que du signe du numérateur. L'effet sera positif (refroidissement du gaz) si $T_1 < \frac{2a}{Rb}\frac{V_1-b}{V_1}$ et il sera négatif (échauffement du gaz) si $T_1 > \frac{2a}{Rb}\frac{V_1-b}{V_1}$. Dans ce qui suit, pour simplifier, nous noterons les paramètres initiaux T, V, P sans indice 1. A la température

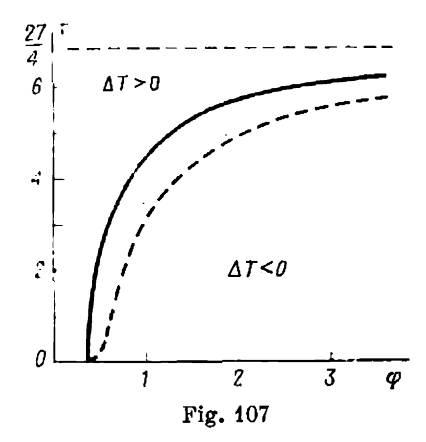


Fig. 107

$$T = \frac{2a}{Rb}\frac{V-b}{V} \qquad (104.15)$$

l'effet devient nul. C'est la *température d'inversion de l'effet Joule-Thomson intégral*. Cette température est toujours plus élevée que la température d'inversion de l'effet différentiel. L'équation (104.15) définit dans le plan la courbe dite *courbe d'inversion de l'effet Joule-Thomson intégral*. En termes de paramètres réduits l'équation (104.15) s'écrit

$$\tau = \frac{27}{4}\frac{\varphi-1/3}{\varphi}. \qquad (104.16)$$

La courbe correspondant à (104.16) est représentée sur la figure 107 (en trait plein). Si le point initial représentant l'état initial du gaz et correspondant à un volume réduit initial φ et à une température réduite τ se trouve entre la courbe d'inversion (104.16) et l'axe des abscisses, le laminage du gaz s'accompagnera de son refroidissement. Si ce point se trouve au-dessus de la courbe d'inversion de l'effet intégral, le gaz s'échauffe au laminage. Sur la figure 107 on a représenté en pointillé la courbe d'inversion de l effet différentiel. Elle se situe toujours au-dessous de la courbe d'inversion de l'effet intégral. C'est normal puisque si l'effet différentiel est positif (ou négatif), ainsi que nous l'avons déjà mentionné, dans tout le domaine de variation de la pression l'effet intégral sera à fortiori positif (ou négatif). L'inverse n'est pas vrai, puisqu'il n'est pas nécessaire que l'expression figurant sous le signe d'intégration dans (104.12) soit partout positive pour que l'effet intégral le soit. Cette expression peut être négative dans certaines régions, mais l'effet Joule-Thomson intégral peut rester positif.

Ainsi la région du plan VT où l'effet différentiel est positif se trouve toujours à l'intérieur de la région où l'effet intégral est positif.

L'équation (104.16) exprimée en variables π et τ s'écrit

$$\tau = 3/4\sqrt{81-3\pi}. \tag{104.17}$$

La courbe représentée par cette équation est donnée sur la figure 108 en trait plein. La courbe correspondante d'inversion pour l'effet différentiel est tracée

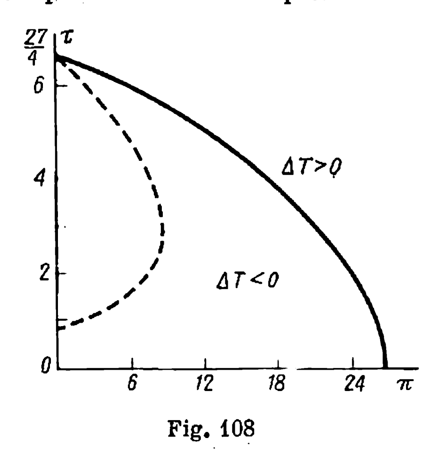


Fig. 108

en pointillé. A la différence de l'effet différentiel, l'effet Joule-Thomson intégral ne présente pour chaque valeur de la pression ($\pi < 27$) qu'un seul point d'inversion.

PROBLÈME

Trouver la courbe d'inversion de l'effet différentiel Joule-Thomson pour un gaz vérifiant l'équation de Dieterici.

Réponse. $T = \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{b}{V}\right)$. En termes de paramètres réduits, $\tau = 8\left(1 - \frac{1}{2\varphi}\right)$ ou $\pi = (8 - \tau)\, e^{\frac{5}{2} - \frac{4}{\tau}}$.

§ 105. Méthodes d'obtention des basses températures et de liquéfaction des gaz

1. En technique on utilise trois méthodes principales d'obtention des basses températures: 1) *vaporisation des liquides*, 2) *mise en œuvre de l'effet Joule-Thomson*, 3) *détente adiabatique réversible d'un gaz avec production de travail extérieur*. On utilise aussi différents *mélanges réfrigérants*. Ainsi un mélange de sel de cuisine et de glace permet d'obtenir la température inférieure à —20 °C et un mélange de chloroforme ou d'éther et de bioxyde de carbone solide permet d'atteindre —77 °C. La méthode de vaporisation des liquides est utilisée dans les réfrigérateurs domestiques. Les méthodes 2) et 3) se fon-

dent sur les lois des gaz. La théorie thermodynamique de la méthode 2) est résumée dans la formule (104.12). Le principe de la méthode 3) est implicitement contenu dans l'équation de l'adiabatique de Poisson sous forme (21.4). Cette dernière équation n'est cependant valable que pour les gaz parfaits; elle ne l'est plus aux basses températures, notamment au voisinage de la température de liquéfaction du gaz. Il est donc nécessaire de préciser la théorie de la méthode 3) en écartant l'hypothèse que le gaz est parfait.

Lors de la détente adiabatique réversible d'un gaz, l'entropie S de celui-ci reste constante. En posant que l'entropie est une fonction de la température et de la pression, on écrira pour une transformation élémentaire réversible de la détente:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

Il est évident que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

D'autre part, selon (45.18)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Ainsi

$$\frac{C_P}{T}\Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta P = 0,$$

d'où

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P}. \qquad (105.1)$$

Si le coefficient de dilatation thermique est positif (comme pour les gaz), la détente adiabatique s'accompagne de refroidissement. L'effet intégral correspondant est décrit par la formule

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \qquad (105.2)$$

En comparant les formules (105.2) et (104.12) on voit que, toutes choses étant égales d'ailleurs, le refroidissement que l'on obtient par laminage du gaz est plus petit que celui obtenu par détente adiabatique réversible. Le refroidissement aura lieu non seulement pour les gaz réels, mais pour les gaz parfaits. Cela tient à ce que le travail est fourni aux dépens de l'énergie interne du gaz; or pour les gaz parfaits, l'énergie interne est une fonction régulièrement croissante de la seule température. Au § 67 nous avons donné une description

moléculaire et cinétique de cet effet et y avons montré que le refroidissement résulte de ce que l'on oblige les molécules à se réfléchir sur le piston mobile. La pression du gaz peut être trop petite pour

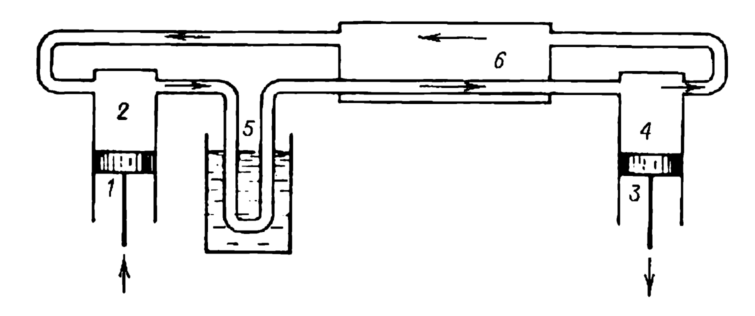


Fig. 109

surmonter les résistances parasites et mettre le piston en mouvement; on utilisera alors un moteur pour déplacer le piston et le refroidissement aura encore lieu. En utilisant un moteur, nous obligeons les molécules à se réfléchir sur le piston mobile et à produire du tra-

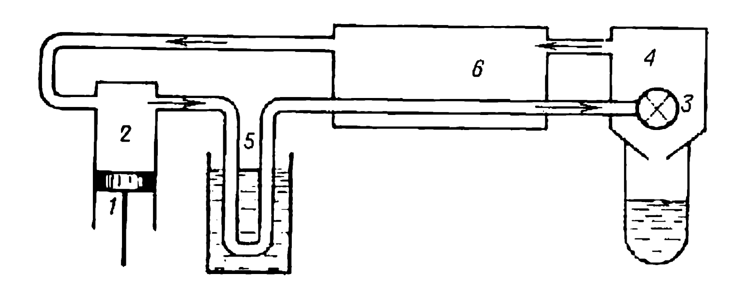


Fig. 110

vail. Pour les gaz parfaits l'effet Joule-Thomson est nul (cf. § 46) et on ne peut donc refroidir le gaz.

2. Les figures 109 et 110 représentent les schémas de principe des cycles frigorifiques fonctionnant, l'un selon le principe de la détente adiabatique, l'autre selon le principe de laminage. Ce principe de laminage (fig. 110) avait été suggéré, en 1895, indépendamment par l'Anglais Hampson (1854-1926) et par l'Allemand Linde (1842-1934). Le cycle à détente adiabatique du gaz (fig. 109) a fait l'objet d'un brevet de Siemens (1816-1892), en 1857. Mais ce fut l'ingénieur français Claude qui, en 1902, réussit le premier à produire de l'air liquide par ce procédé. C'est pour cela que le procédé d'obten-

tion des basses températures et de liquéfaction des gaz par détente adiabatique s'appelle *procédé Claude*.

Nous ne dirons rien de la construction des machines de réfrigération et nous nous contenterons d'en donner les principes de fonctionnement. Le piston du compresseur *1* comprime le gaz dans le cylindre *2*. Lors de cette étape le gaz s'échauffe. Le gaz comprimé et échauffé quittant le cylindre *2* est refroidi par l'eau *5*. Ensuite, dans les appareils de Claude, le gaz est dirigé dans le cylindre du *détendeur 4*, qui est une machine à piston où se produit la détente adiabatique du gaz qui fournit du travail en agissant sur le piston *3*. Dans les appareils Hampson-Linde, à la place du détendeur, on trouve une *valve 3* qui assure le laminage du gaz. Dans les deux cas le gaz se refroidit. Avant de revenir dans le cylindre *2* le gaz refroidi passe par l'*échangeur de chaleur 6*. En général l'échangeur de chaleur est constitué par un système de tubes: tube extérieur et tube intérieur, qui sont enroulés en hélice (serpentins). Le gaz arrive au détendeur (ou à la valve) par le tube intérieur, le gaz refroidi dans le détendeur ou par laminage retourne par le tube extérieur. Le gaz refroidi circulant dans le tube extérieur assure le refroidissement supplémentaire de la nouvelle portion de gaz circulant dans le tube intérieur pour aller dans le détendeur ou à la valve. C'est pour assurer ce refroidissement supplémentaire qu'on utilise l'échangeur de chaleur. Ainsi, après chaque course du piston, le gaz qui arrive dans le détendeur ou dans la valve est toujours plus froid. Il arrive un moment où le gaz qui arrive au détendeur ou à la valve est déjà suffisamment froid pour qu'à la suite d'une nouvelle détente adiabatique (ou d'un nouveau laminage) il commence à se liquéfier.

3. En comparaison avec la méthode du refroidissement adiabatique, la méthode utilisant l'effet Joule-Thomson est plus simple. Le problème de lubrification ne se pose plus puisque l'équipement ne comporte pas de pièces mobiles fonctionnant à basse température. Mais la simplicité de la construction mécanique a pour contrepartie une forte baisse de l'efficacité du refroidissement du gaz et l'obligation de travailler à haute pression et avec de grandes quantités de gaz. Le refroidissement réalisé par détente adiabatique est en général plus important que celui que l'on obtient par effet Joule-Thomson, mais pose des problèmes ardus de lubrification des pièces mobiles, car à basse température les lubrifiants gèlent. Claude utilisait des étoupes en cuir dégraissé et sec. C'est l'air qui faisait fonction de lubrifiant en passant en petite quantité entre l'étoupe du piston et les parois du cylindre. En 1934 P. L. Kapitsa (né en 1894) proposa d'utiliser dans les détendeurs des pistons sans étoupes en cuir. Il construisit un détendeur comportant entre les parois du cylindre et le piston un interstice de $\sim$0,035 mm (pour un diamètre du piston égal à 30 mm), rempli de gaz faisant fonction de lubrifiant. Pour éviter tout « grippage du piston », Kapitsa ménagea sur le

piston des rainures circulaires de 0,25 mm de largeur et de profondeur distantes de ~5 mm pour égaliser la pression du gaz sur la surface latérale du piston. Il utilisa ce détendeur pour la liquéfaction de l'hélium. L'hélium était préalablement refroidi par de l'azote liquide. Une autre solution éliminant elle aussi le problème de la lubrification consiste à remplacer le détendeur à piston par une turbine. Cette idée fut suggérée en 1898 par Rayleigh (1842-1919). Mais les premiers *turbodétendeurs* pratiques ne furent construits que vers 1930 en Allemagne. La première étude du fonctionnement des turbodétendeurs fut faite par P. L. Kapitsa qui mit en évidence leurs avantages par rapport aux détendeurs à piston. Les grandes installations de liquéfaction modernes utilisent les turbodétendeurs.

4. Les cycles décrits ci-dessus sont prévus pour une *liquéfaction continue du gaz*. Il est cependant beaucoup plus simple de procéder par liquéfaction *périodique* des gaz en soumettant à une *seule détente adiabatique des gaz comprimés*. Cette méthode fut initialement réalisée en 1877 par Cailletet (1832-1913) pour la production d'air liquide, puis en 1887 par Olszewski (1846-1915) pour la liquéfaction de l'hydrogène. Le gaz comprimé était soumis à un important refroidissement préalable puis on le laissait se détendre adiabatiquement. Les tentatives des chercheurs susnommés de liquéfier l'air et l'hydrogène ne furent que partiellement couronnées de succès, car au lieu d'obtenir des gaz liquides, ils n'observèrent qu'une brève apparition de brouillards constitués par de fines gouttelettes de ces liquides. Cette méthode ne devint efficace qu'en 1932 lorsque Simon parvint à l'utiliser pour la production d'hélium liquide. Depuis, cette méthode est couramment utilisée pour produire de petites quantités d'hélium liquide; elle est connue sous le nom de *méthode d'expansion*. En 1935, Simon, Cooke et Pearson produisirent par cette même méthode de l'hydrogène liquide. La méthode d'expansion n'est utilisable que si la capacité calorifique du récipient est plus petite que celle du gaz qu'il contient. Cette condition n'est vérifiée qu'à très basse température où la capacité calorifique des solides devient petite. C'est pour cela que la méthode d'expansion n'est pratiquement utilisée que pour la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium. C'est aussi ce qui explique la déconvenue de Cailletet qui essaya de liquéfier l'oxygène.

5. Disposant de gaz liquides, on peut obtenir des températures encore plus basses en provoquant l'ébullition des gaz liquides sous pression réduite. Cette idée fut mise à profit par les Polonais Wroblewski (1845-1888) et Olszewski qui furent les premiers à obtenir de l'oxygène liquide. Pour liquéfier ce gaz ils utilisèrent le même procédé que Faraday. On prend un tube recourbé en verre épais, dont l'extrémité scellée plonge dans de l'éthène liquide qui bout sous pression réduite à la température de —130 °C (donc au-dessous de la température critique de l'oxygène égale à —118,8 °C). On relie

l'autre extrémité du tube à un ballon d'oxygène fortement comprimé. En ouvrant la valve du ballon on voit apparaître sur les parois du tube des gouttes d'oxygène liquide qui se rassemblent au fond du tube.

6. L'hydrogène liquide fut obtenu pour la première fois en 1898 par Dewar (1842-1923) au Royal Institute de Londres, en utilisant l'effet Joule-Thomson. L'hydrogène fortement comprimé était préalablement refroidi à une température inférieure au point d'inversion en le faisant passer à travers un serpentin plongeant dans de l'air liquide en ébullution sous pression réduite. Ensuite il était soumis au laminage. Il fallut attendre encore 10 ans avant que Kamerlingh Onnes (1853-1926) et ses collaborateurs de l'Université de Leiden réussirent à liquéfier l'hélium. Quinze ans après on commença à liquéfier l'hélium en d'autres endroits. Actuellement on produit de grandes quantités d'hélium liquide dans les laboratoires et dans les usines.

La température d'ébullition sous pression normale de l'hélium ordinaire (^{4}He) est égale à 4,2 K. En provoquant l'ébullition de ^{4}He sous pression réduite on peut atteindre 0,7 à 1 K. Pour obtenir une température inférieure à 1 K on utilise des bains de ^{3}He dont la température d'ébullition est plus basse (3,2 K). En pompant un bain de ^{3}He on arrive à 0,3 K. Pour obtenir des températures encore plus basses on a recours à la méthode de *désaimantation adiabatique* des sels paramagnétiques et à l'effet de refroidissement accompagnant la dissolution de ^{3}He dans ^{4}He superfluide. La méthode de la désaimantation adiabatique, qui permet de descendre jusqu'à 0,0014 K, sera décrite dans le tome 3 de notre cours.

PROBLÈME

Un vase calorifugé contient de l'hélium gazeux à $T_0 = 10$ K (température supérieure au point critique). Le gaz s'écoule lentement à travers un tube capillaire jusqu'à ce que la pression dans le vase devienne égale à $P_1 = 1$ atm et la température $T_1 = 4{,}2$ K (point d'ébullition de l'hélium sous pression normale). Calculer la pression initiale P dans le vase sachant qu'à la fin de la transformation le vase ne contenait que de l'hélium liquide. A 4,2 K la chaleur de vaporisation de l'hélium est $q = 20$ cal/mole. Assimiler l'hélium gazeux à un gaz parfait.

S o l u t i o n. Si l'écoulement est lent, on peut admettre que l'état de l'hélium contenu dans le vase est un état d'équilibre. Comme le vase est calorifugé l'entropie massique (et par suite l'entropie molaire) du gaz contenu dans le vase doit rester constante. Lors de la détente adiabatique réversible, lorsque le gaz fournit un travail extérieur, il se refroidit. A partir d'une certaine température, la diminution ultérieure de la pression du gaz s'accompagne non seulement d'une baisse de sa température, mais aussi de sa liquéfaction. C'est aussi une transformation d'équilibre évoluant sans variation d'entropie. La variation d'entropie d'une mole de substance passant de l'état initial (gaz) à l'état final (liquide) est donnée par

$$\Delta S = \int \left(C_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \right) - \frac{q}{T_1}.$$

En y portant $P\,dV = R\,dT - V\,dP = R\,dT - RT\,\frac{dP}{P}$ et en remarquant que $C_P = C_V + R$, on obtient

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_1}{T_0} - R \ln \frac{P_1}{P_0} - \frac{q}{T_1} = R\left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_0} - \ln \frac{P_1}{P_0} - \frac{q}{RT_1}\right).$$

En égalant ΔS à zéro on trouve

$$P_0 = P_1 \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} e^{\frac{q}{RT_1}} \approx 100 \text{ atm}.$$

CHAPITRE IX

LA TENSION SUPERFICIELLE

§ 106. Tension superficielle et phénomènes qu'elle détermine

1. Toute molécule d'un liquide est soumise à l'action des forces d'attraction issues des molécules environnantes. Si la molécule se trouve au sein du liquide à une distance de sa surface supérieure au rayon de la sphère d'action moléculaire, ces forces se compensent mutuellement (cf. § 98) ; si elle se trouve dans la couche périphérique du liquide dont l'épaisseur est égale au rayon de la sphère d'action moléculaire, on voit apparaître une force résultante orientée vers l'intérieur du liquide. Il s'ensuit que pour faire passer une molécule de l'intérieur du liquide à sa surface, on doit dépenser du travail. *Le travail que l'on doit fournir dans des conditions isothermes et quasi statiques pour accroître d'une unité la surface du liquide, le volume de celui-ci restant constant, est appelé coefficient de tension superficielle ou tension superficielle.*

On sait que le travail isotherme est égal à la diminution de l'énergie libre du système (cf. § 45). Pour un liquide qui n'est soumis à aucune force extérieure, l'énergie libre peut être représentée par

$$\Psi = \Psi_{vol} + \Psi_{sup}, \tag{106.1}$$

où Ψ_{vol} est la composante volumique de l'énergie libre et Ψ_{sup} est sa composante superficielle ; la première est proportionnelle au volume, la seconde à la surface du liquide (à condition que sa densité et sa température soient constantes). En principe on arrive à diviser l'énergie libre totale Ψ en ses deux composantes de la façon suivante. Lorsque le volume du liquide augmente (sa configuration restant la même), le rapport de la surface au volume diminue et à la limite devient nul. Si le volume V du liquide est grand, on peut négliger la composante superficielle de l'énergie libre et calculer sa densité spatiale par la formule $\psi_{vol} = \Psi_{vol}/V = \Psi/V$. La valeur de ψ_{vol} ne dépend pas du volume du liquide, mais dépend de sa densité et de sa température. Mais si le volume V du liquide est petit, la quantité $\psi_{vol} V$ ne sera plus égale à l'énergie libre totale Ψ du liquide. La différence $\Psi - \psi_{vol} V$ représente l'énergie libre superficielle.

En vertu de la définition donnée plus haut, on écrira

$$\Psi_{sup} = \sigma F$$

où F est l'aire de la surface du liquide et σ la tension superficielle. On peut donner une autre définition de la tension superficielle: *la tension superficielle est l'énergie libre superficielle rapportée à l'unité de surface du liquide.*

Il existe un cas limite où on peut négliger complètement la composante volumique de l'énergie libre. C'est le cas où le liquide se présente sous forme de *minces pellicules*, par exemple les bulles de savon. On dit alors que le liquide se trouve dans un *état lamellaire.* Dans ce cas les phénomènes liés à l'existence de la tension superficielle se manifestent de manière aussi simple qu'évidente puisqu'ils ne sont plus marqués par les propriétés volumiques des corps. Dans nos démonstrations nous raisonnerons souvent comme si le liquide se trouvait dans un état lamellaire. Les résultats auxquels nous aboutirons ainsi seront applicables non seulement aux pellicules liquides, mais aussi aux liquides en général. Il suffit pour cela de prendre des pellicules dont l'épaisseur n'est pas inférieure au diamètre de la sphère d'action moléculaire.

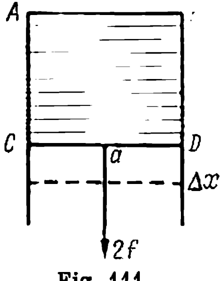


Fig. 111

2. Pourquoi appelle-t-on tension superficielle la grandeur σ? Pour répondre à cette question considérons l'expérience suivante. Prenons une carcasse rectangulaire en fil de fer dont le côté CD peut glisser librement sur les fils AC et BD (fig. 111). Recouvrons l'aire $ABDC$ d'une pellicule de savon. Cette pellicule est double; elle possède, tout comme une feuille de papier, deux faces — la face face et la face pile et elle est constituée par deux pellicules simples entre lesquelles se trouve le liquide. L'expérience montre que la pellicule tend à se contracter, ce que l'on constate en voyant se déplacer vers le haut le côté mobile CD du cadre. Pour maintenir en équilibre le bord CD on doit lui appliquer une certaine force, lui attacher un petit poids par exemple. Comme la pellicule comporte deux pellicules simples, il est commode de noter cette force $2f$, chaque pellicule simple étant soumise à la force f. Calculons la valeur de f. Tout en maintenant la température constante, augmentons la force f d'une quantité infiniment petite. Le côté mobile CD commencera à se déplacer vers le bas à une vitesse infiniment petite. Lorsqu'il se sera déplacé de Δx, on aura fourni à la pellicule un travail $\Delta A = 2f\,\Delta x$ et son aire aura augmenté de $2\Delta F = 2a\Delta x$, a étant la longueur de CD et ΔF l'accroissement d'aire de chacune des pellicules simples. Par définition de la tension superficielle, le travail $\Delta A = 2\sigma\Delta F = 2\sigma a\Delta x$. En égalant ces deux expressions on trouve

$$\sigma = \frac{f}{a}. \qquad (106.2)$$

Cette formule montre bien que la pellicule se trouve dans un *état de tension*. D'une manière générale la surface de tout liquide est dans un état de tension. Expliquons ce que cela signifie. Coupons en pensée une pellicule le long d'un segment de droite. Chacune des parties de la pellicule coupée exercera sur la ligne de coupe une certaine force, qui étant tangente à la pellicule et normale à la ligne de coupe est une force de tension. La force rapportée à l'unité de longueur de la ligne de coupe est ce que nous appelons la tension superficielle σ.

Le liquide se comporte ainsi comme s'il était contenu dans une pellicule élastique (en caoutchouc par exemple). Cette analogie est fort grossière. Lorsqu'on détend une pellicule de caoutchouc, on augmente la distance entre les particules suivant la direction d'extension, ce qui exige que soit fourni un travail contre les forces de cohésion agissant entre les particules. Par contre, lorsqu'on augmente la surface d'un liquide, le travail que l'on fournit est utilisé pour déplacer des molécules de l'intérieur du liquide dans sa couche superficielle. D'autre part, la force que l'on doit appliquer à une pellicule de caoutchouc doit être d'autant plus grande que l'extension d'une pellicule est grande, tandis que la force déterminant l'accroissement de la surface d'un liquide ne dépend pas de l'extension de la pellicule superficielle. Lors de l'extension de cette dernière, seule sa superficie augmente, et pour le reste elle demeure semblable à elle-même, puisqu'elle s'étend aux dépens de molécules extraites de l'intérieur du liquide.

3. La définition de la tension superficielle ne sera complète que si on indique la nature du milieu en contact avec le liquide. C'est une indication indispensable puisque les molécules de la couche superficielle des liquides sont soumises à l'action des forces moléculaires émanant non seulement des molécules du liquide considéré, mais aussi des molécules du milieu ambiant. Le travail qui doit être fourni pour extraire des molécules de l'intérieur du liquide et les placer à sa surface dépend non seulement de la nature du liquide, mais également de la *nature du milieu ambiant*. Il en est de même pour la tension superficielle. Dans les tableaux on indique généralement les valeurs de la tension superficielle des liquides mesurées dans une ambiance d'air ou de vapeur saturée. Ainsi la tension superficielle de l'eau à 0 °C au contact de l'air est égale à 75,7 dyn/cm et au contact de la vapeur saturée à 73,2 dyn/cm. On peut également parler de la tension superficielle à la frontière de séparation de deux liquides immiscibles ou à l'interface solide — liquide.

4. Dans ce qui suit nous décrivons quelques expériences et quelques phénomènes déterminés par l'existence de la tension superficielle.

Prenons un cadre en fil de fer recouvert d'une pellicule d'eau savonneuse et plaçons sur la pellicule une boucle en fil (fig. 112). Tant que la pellicule se trouvant à l'intérieur de la boucle n'est pas rompue, on peut déformer la boucle

de n'importe quelle façon. Mais si on perfore la pellicule à l'intérieur de la boucle en fil de telle manière que la pellicule ne subsiste qu'entre le fil et la carcasse en fil de fer, sous l'action des forces de tension superficielle la boucle prend aussitôt la forme d'une circonférence (fig. 112, à droite).

Relions par un fil flexible non tendu les sommets A et C d'un cadre rectangulaire $ABCD$ en fil de fer (fig. 113) et recouvrons la surface $ABCD$ d'une pellicule d'eau savonneuse. Le fil AC reposant sur la pellicule présentera une con-

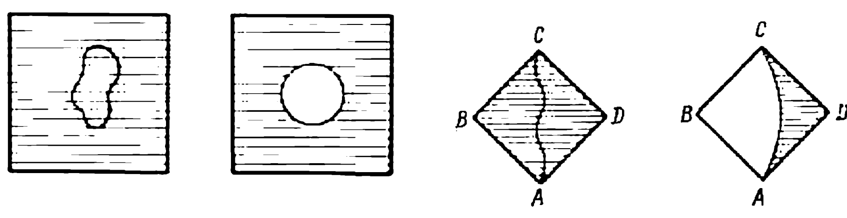


Fig. 112   Fig. 113

figuration irrégulière, n'opposant aucune résistance à sa déformation. Si on détruit la partie de la pellicule se trouvant d'un côté du fil (en la perforant), sous l'action des forces de tension superficielle, le bord de la partie restante de la pellicule prendra la forme d'un arc de cercle.

Suspendons une tige AB par deux fils souples et parallèles AC et BD (fig. 114) qui sont tendus et rectilignes. Si on recouvre la surface $ABDC$ d'une pellicule

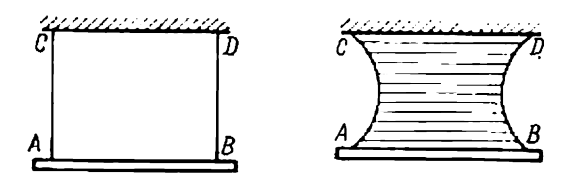


Fig. 114

d'eau savonneuse, les fils AC et BD s'incurveront en relevant la tige (fig. 114, à droite).

Lorsqu'une brosse est immergée dans l'eau, les poils de la brosse s'écartent les uns des autres. Lorsqu'on sort la brosse de l'eau les poils collent les uns aux autres. La raison en est qu'il reste un peu d'eau entre les poils dont la surface libre tend à diminuer par effet de tension superficielle, ce qui rapproche les poils.

Dispersons de la poudre sur la surface libre d'un bain de mercure placé dans un plat et immergeons dans le mercure une grosse tige de verre en position verticale. La poudre se précipite dans l'évidement qui s'est formé autour de la tige comme si le mercure était recouvert d'une pellicule ne se déchirant pas du fait de l'immersion de la tige. Cette expérience peut être faite avec de l'eau si on graisse préalablement la tige.

Un grand nombre d'effets résultent de ce que différents liquides ont des tensions superficielles différentes. Prenons, par exemple, un petit modèle de navire fait en feuillard, dans la poupe duquel on a percé un petit orifice. Versons à l'intérieur du navire un peu d'éther, juste assez pour que son niveau soit un peu au-dessus de l'orifice, et faisons-le voguer sur de l'eau. On le verra se

mettre en marche la proue en avant. Cet effet résulte de ce que la tension superficielle de l'éther est plus petite que celle de l'eau. L'éther qui suinte à travers l'orifice dans la poupe recouvre la surface de l'eau d'une mince pellicule. La tension superficielle de l'éther tire le navire en arrière, mais cette force est plus petite que la tension superficielle de l'eau. Le navire est propulsé en avant sous l'action de la résultante de ces deux forces.

On observe le même effet lorsqu'on jette de petits morceaux de camphre sur la surface d'une eau pure. Le camphre se dissout lentement dans l'eau et réduit sa tension superficielle. La vitesse de dissolution du camphre est différente en différentes parties du morceau et dépend de sa forme. Elle est plus grande à proximité des parties saillantes. Ainsi apparaît une différence des tensions superficielles sous l'action de laquelle les morceaux de camphre sont animés d'intenses mouvements désordonnés de rotation et de translation. Cet effet ne s'observe que si la surface de l'eau est bien propre. La présence d'une pellicule d'huile diminue tellement la tension superficielle de l'eau que la dissolution du camphre ne l'affecte plus. Selon Rayleigh les mouvements des morceaux de camphre cessent lorsque l'épaisseur de la couche d'huile atteint $2 \cdot 10^{-7}$ cm. La tension superficielle d'une eau pure est alors réduite de 28 %. Toujours selon Rayleigh, une couche d'huile d'une épaisseur égale ou inférieure à $1 \cdot 10^{-7}$ cm n'exerce aucune influence sur la tension superficielle de l'eau.

Plateau (1801-1883) nota que les oscillations d'une aiguille aimantée s'amortissent plus fortement lorsqu'elle est suspendue de manière à flotter sur l'eau que si elle était entièrement immergée dans l'eau. On explique ce résultat en supposant que la surface de l'eau est toujours contaminée par de l'huile. Lorsque l'aiguille bouge sur la surface de l'eau, l'huile se rassemble devant elle, tandis que derrière l'aiguille la surface de l'eau devient plus propre. Ainsi apparaît une différence de tensions superficielles qui freine les oscillations de l'aiguille.

On peut réduire notablement l'agitation naturelle de l'eau de mer en y déversant de l'huile. Le vent soufflant sur la surface de l'eau fait avancer l'huile et laisse derrière soi une surface d'eau plus propre. Ainsi apparaît une force de tension superficielle dirigée en sens inverse qui cherche à ralentir le mouvement de la surface de l'eau. Même s'il y a des vagues, une couche d'huile crée une force supplémentaire tendant à ralentir le mouvement de l'eau. L'agitation de l'eau entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche d'huile en certains endroits et une diminution d'épaisseur dans les régions adjacentes. Cela crée une différence de tension superficielle tendant à réduire l'agitation.

Versons sur la surface de l'eau contenue dans un vase des spores de lycopode. Prenons d'autre part un verre et versons-y un peu d'éther afin de mouiller le fond et les parois du verre et jetons le restant de l'éther. Renversons le verre contenant des vapeurs d'éther, plus lourdes que l'air, sur la surface de l'eau recouverte de poudre de lycopode. On observera alors que la poudre s'éloigne rapidement de la région soumise à l'action de la vapeur d'éther. C'est un effet très spectaculaire puisqu'on ne voit pas la vapeur et il semble que l'expérience fait intervenir un verre vide. L'effet résulte de ce que la vapeur d'éther diminue la tension superficielle de l'eau. C'est la différence des tensions superficielles qui met la poudre en mouvement. Si une goutte d'eau pend au bout d'un tube de verre, elle tombe dès qu'on place à proximité un flacon d éther ouvert.

5. *A l'état d'équilibre l'énergie libre d'un système doit être minimale.* Soit un liquide absolument libre qui n'est pas limité par les parois d'un récipient et qui n'est soumis à aucun champ de forces extérieur. Dans ces conditions, sous l'action des forces superficielles, il doit prendre la *forme d'une sphère*, puisque de tous les corps d'un volume donné c'est la sphère qui a la plus petite surface et donc la

plus petite énergie libre superficielle. Les gouttes de liquide n'ont pas la forme de sphères par suite de l'action de la force de pesanteur. L'énergie potentielle de la force de pesanteur est proportionnelle au volume du liquide, tandis que l'énergie de la tension superficielle est proportionnelle à la surface du liquide. Ainsi l'influence de la force de pesanteur se fait d'autant plus sentir par rapport à celle de

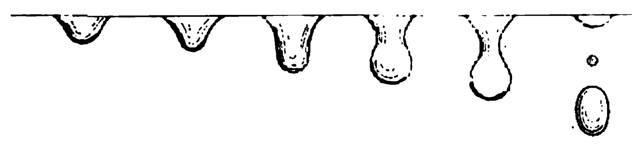


Fig. 115

la tension superficielle que le volume de la goutte est plus grand. Les petites gouttes d'eau et surtout les gouttes de mercure sont approximativement sphériques. Dans les conditions d'apesanteur les gouttes de tous les liquides présentent, indépendamment de leurs dimensions, une forme sphérique. C'est ce qu'on observe lors des vols cosmiques. Dans les conditions terrestres, on peut éliminer pratiquement l'influence de la force de pesanteur en immergeant une masse donnée d'un liquide dans un liquide différent immiscible avec le premier, les deux liquides ayant des densités égales. C'est l'expérience que réalisa Plateau. Il utilisa un mélange d'eau et d'alcool et y immergea une goutte d'huile d'olive. Comme les densités des deux liquides ont été rendues égales, la goutte d'huile y prit une forme sphérique. Cette expérience peut être répétée avec de nombreux autres liquides. On peut, par exemple, utiliser une solution aqueuse de sel de cuisine dont la concentration est choisie telle que la densité de la solution soit égale à celle de l'aniline. Ainsi une goutte d'aniline y prend une forme sphérique. Comme il est difficile d'égaliser exactement les densités des deux liquides, il est recommandé de créer dans la solution un gradient de concentration de sel. Le centre de la goutte d'aniline se placera là où sa densité est égale à la densité de la solution.

6. Une goutte suspendue ressemble à un liquide suspendu dans un sachet élastique. La tension d'une pellicule de caoutchouc dépend de la quantité de liquide qu'elle renferme, tandis que la tension superficielle est indépendante des dimensions de la goutte de liquide et c'est ce qui détermine l'effet de *détachement des gouttes*. Les stades successifs de la croissance des gouttes sont illustrés par le schéma de la figure 115. Lorsque la goutte atteint une certaine taille, on voit se former un étranglement qui devient de plus en plus profond à mesure qu'augmente la masse de liquide jusqu'à ce qu'apparaisse d'abord un deuxième étranglement, puis les deux étranglements

s'affinent, finissent par se rompre, et la goutte se détache et tombe. Lorsque la goutte qui tombe est grosse, elle est suivie d'une deuxième goutte qui est petite, que l'on appelle *bille de Plateau*, qui nota cet effet. Pendant la chute, la forme d'une grosse goutte change périodiquement sous l'action des forces de tension superficielle. Au début elle a la forme d'un ellipsoïde de révolution allongé, puis d'une sphère, d'un ellipsoïde aplati, etc.

Il est difficile de faire une expérience de démonstration de détachement des gouttes parce que tout se passe trop rapidement. Darling surmonta cette difficulté en réduisant artificiellement la force de pesanteur par le même procédé que Plateau. Au-dessus de 80 °C la densité de l'aniline liquide devient inférieure à celle de l'eau et au-dessous, elle lui est supérieure. Par ailleurs, l'aniline ne se mélange pas avec l'eau. On prend un verre de 20 à 25 cm de haut, d'un diamètre de 10 à 12 cm, que l'on remplit d'eau distillée à laquelle on ajoute 80 à 100 cm^3 d'aniline. On place le tout sur un bain de sable chauffé au gaz. L'aniline chaude surnage et se rassemble en gouttes de 2 à 3 cm de diamètre. Comme la température de l'eau dans la partie supérieure du verre est inférieure à 80 °C, les gouttes s'y refroidissent, se détachent de la surface de l'eau et tombent lentement au fond du verre; là elles se réchauffent et remontent à la surface. Le processus peut se reproduire indéfiniment si les températures au fond du verre et à la surface de l'eau sont bien réglées.

7. En appliquant aux solutions le principe du minimum d'énergie superficielle libre des liquides, on arrive à un résultat intéressant. La composition de la couche superficielle d'une solution peut être notablement différente de celle de la masse de la solution. La raison en est que différentes substances possèdent des tensions superficielles σ différentes. Les valeurs de σ et par suite les énergies superficielles libres des liquides dépendent des forces intermoléculaires qui, elles, sont déterminées par les configurations des molécules. Le minimum de l'énergie superficielle d'un liquide est assuré non seulement par une diminution de sa superficie, mais encore par l'accumulation dans la couche superficielle de molécules contribuant à la diminution de σ. Les substances qui s'adsorbent à la surface de séparation d'une phase liquide et provoquent une diminution de l'énergie superficielle libre sont appelées *substances tensio-actives*. La présence de petites quantités de substances tensio-actives dans un liquide diminue notablement sa tension superficielle. Les molécules tensio-actives s'accumulent d'abord dans les couches superficielles et ce n'est que lorsque celles-ci s'en seront suffisamment enrichies qu'elles pénètrent dans la masse du liquide.

Généralement ce sont les molécules organiques ayant une configuration allongée qui sont tensio-actives. Ces molécules comportent un groupement polaire (tel que —OH, —COOH, $—NH_2$) auquel est associé la reste non polaire de la molécule (une chaîne ou un noyau hydrocarboné). Les groupements polaires possèdent de grands moments dipolaires qui constituent le centre du champ de forces

émanant de la molécule. Le moment dipolaire de la partie non polaire de la molécule est pratiquement nul. Dans la couche superficielle des liquides les molécules des substances tensio-actives se rangent parallèlement les unes aux autres, les groupements polaires pointant vers l'intérieur du liquide et les groupements non polaires pointant vers l'extérieur.

Le savon est la substance tensio-active la plus répandue. C'est la forte diminution de la tension superficielle des solutions de savon (s'accompagnant d'une augmentation de leur viscosité) qui détermine la possibilité de produire des bulles de savon, chose que l'on n'arrive pas à faire avec de l'eau pure. Dans ce dernier cas les molécules extérieures de la pellicule sont si énergiquement attirées vers l'intérieur que la pellicule devient tellement fine qu'elle éclate aussitôt.

Il existe des substances dont l'addition à l'eau augmente sa tension superficielle (sel, sucre). L'addition de sel à une solution savonneuse provoque une accumulation supplémentaire de molécules de savon dans la couche superficielle du liquide, fait que l'on met à profit dans les savonneries pour extraire le savon de ses solutions.

§ 107. Thermodynamique de la tension superficielle

Pour augmenter de dF la superficie d'une pellicule on doit lui fournir le travail $\sigma\, dF$. La pellicule fournit, elle, le travail $\delta A = -\sigma\, dF$. Selon le premier principe de la thermodynamique $\delta Q = dU + \delta A$ ou

$$\delta Q = dU - \sigma\, dF. \tag{107.1}$$

En introduisant l'entropie S récrivons cette égalité sous la forme

$$dU = T\, dS + \sigma\, dF. \tag{107.2}$$

L'énergie libre est égale à

$$\Psi = U - TS, \tag{107.3}$$

et par conséquent

$$d\Psi = -S\, dT + \sigma\, dF. \tag{107.4}$$

On en tire $S = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_F$ et par suite

$$\Psi = U + T\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_F. \tag{107.5}$$

Portons-y $\Psi = \sigma F$. Comme la tension superficielle dépend de al température de la pellicule, mais ne dépend pas de son aire, on obtient après substitution

$$U = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) F. \tag{107.6}$$

Si la pellicule s'étend dans des conditions isothermes on devra lui fournir une quantité de chaleur

$$Q = \Delta U - \sigma F = -T \frac{d\sigma}{dT} dF.$$

La quantité de chaleur fournie à température constante à l'unité de surface de la pellicule est égale à

$$q = -T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (107.7)$$

Cette quantité de chaleur est positive, car l'expérience montre que σ diminue lorsque la température augmente. La quantité de chaleur q est appelée *chaleur de formation de l'unité de surface de la pellicule.* (Nous donnons dans le problème 1 de ce paragraphe une autre démonstration de la formule (107.7).)

PROBLÈMES

1. Démontrer la formule (107.7) en utilisant la méthode des cycles de transformations.

Solution. Soumettons une pellicule de liquide à un cycle de Carnot infiniment petit. Portons suivant l'axe des abscisses l'aire F de la pellicule et suivant l'axe des ordonnées la tension superficielle σ (fig. 116). Comme à température constante la tension superficielle est également constante, sur notre diagramme les isothermes seront des droites horizontales. Notons *1* l'état initial de la pellicule et mettons la pellicule en contact avec une source chaude dont la température est égale à la température de la pellicule dans l'état *1*. Etirons la pellicule de façon quasi statique pour l'amener dans l'état *2*. Pour ce faire on devra fournir du travail. Le travail fourni par la pellicule est négatif et égal à $A_1 = -\sigma(T_1)\,\Delta F$, où ΔF est l'accroissement de la superficie de la pellicule lors de la transformation isotherme *12*. Pendant l'extension isotherme on doit fournir de la chaleur à la pellicule : $Q_1 = q\,\Delta F$. Ayant amené la pellicule à l'état *2*, isolons-la de la source chaude et étirons-la infiniment peu dans des conditions adiabatiques jusqu'à l'état *3* ; dans l'état *3* la pellicule prendra la température T_2 de la source froide. On suppose que les températures T_1 et T_2 sont infiniment proches. Dans l'état *3* mettons la pellicule en contact avec la source froide et soumettons-la à une transformation isotherme qui l'amènera dans l'état *4*. La superficie de la pellicule diminue de ΔF et celle-ci fournit le travail positif $A_2 = \sigma(T_2)\,\Delta F$. Enfin ramenons la pellicule dans l'état initial *1*. Négligeons le travail fourni par la pellicule le long des adiabatiques *23* et *41*, car c'est une quantité d'un ordre de petitesse supérieur. Le travail total fourni par la pellicule le long du cycle est

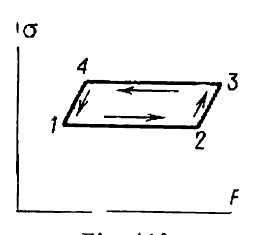


Fig. 116

$$A = A_1 + A_2 = [\sigma(T_2) - \sigma(T_1)]\,\Delta F = \frac{d\sigma}{dT}(T_2 - T_1)\,\Delta F.$$

En vertu du théorème de Carnot

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

En portant dans cette égalité les expressions de A et de Q_1 trouvées plus haut, nous retrouvons après simplification la formule (107.7).

2. Calculer la variation de température d'une pellicule que l'on dilate adiabatiquement.

Réponse.

$$dT = -\frac{q}{c_F}\, dF, \tag{107.8}$$

où c_F est la capacité calorifique de l'unité de surface de la pellicule pour $F = $ const ; q est donné par la formule (107.7). Lors d'une dilatation adiabatique la pellicule se refroidit.

3. Soit une pellicule d'eau savonneuse d'épaisseur $h = 10^{-3}$ mm à $T = 300$ K. Calculer l'abaissement de la température de cette pellicule accompagnant sa dilatation adiabatique qui double sa superficie. La tension superficielle de la solution de savon diminue de 0,15 dyn/cm pour une augmentation de température de 1°.

Réponse. En posant $c_F = c_v h$ (c_v est la chaleur massique de l'eau) on obtient

$$\Delta T = \frac{2T}{c_v h}\,\frac{d\sigma}{dT} \approx -0{,}02\,\text{K}.$$

(Le facteur 2 tient compte de ce que la pellicule a deux faces.)

4. Démontrer qu'à proximité du zéro absolu la tension superficielle des liquides ne dépend plus de la température, i.e.

$$\lim_{T\to 0} \frac{d\sigma}{dT} = 0. \tag{107.9}$$

(Il ne peut s'agir en fait que de l'hélium qui est la seule substance pouvant subsister à l'état liquide à ces températures.)

Solution. Portons dans (107.7) $q = T\,\Delta S$, ΔS étant l'accroissement de l'entropie de la pellicule pour un accroissement de sa surface égal à l'unité. On a

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\Delta S.$$

D'après le théorème de Nernst au zéro absolu tous les processus évoluent sans variation d'entropie, i.e. $\Delta S = 0$. Il en découle (107.9).

§ 108. Angles de mouillage et conditions de mouillage

1. Considérons trois milieux liquides *1*, *2*, *3* (l'un peut être un gaz) qui sont contigus deux par deux le long de trois surfaces de séparation qui se coupent suivant une droite O (sur la figure 117 on a représenté la section de ce système par le plan de la figure perpendiculairement à la droite O ; on ne voit sur la figure que le point d'intersection de la droite O avec le plan de la figure). L'équilibre mécanique entre les trois milieux est-il possible et dans quelles conditions ? Avant de répondre à cette question on doit faire remarquer que les frontières de séparation des liquides ne sont pas des surfaces géométriques, mais des couches de transition d'un liquide à l'autre où se manifestent les forces de tension superficielle. L'épaisseur de ces couches de transition est de l'ordre du rayon d'action des forces

moléculaires. Prenons sur la droite O un segment de longueur unité et entourons-le d'une surface cylindrique S, comme indiqué sur la figure 117, *a*. Les frontières des couches de transition entre les liquides y sont indiquées en pointillé. Pour que l'équilibre soit possible, il faut que toutes les forces agissant sur le liquide à l'intérieur de la surface S soient équilibrées. Ces forces sont les forces de tension

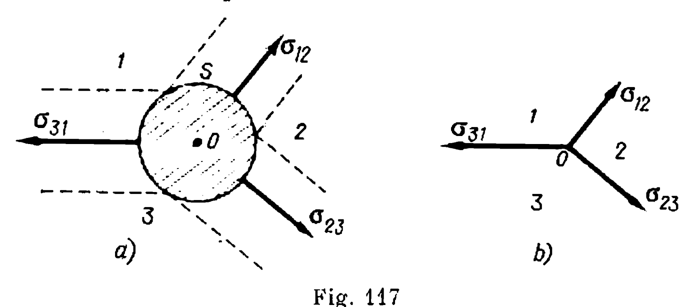


Fig. 117

superficielle $\boldsymbol{\sigma}_{12}$, $\boldsymbol{\sigma}_{23}$, $\boldsymbol{\sigma}_{31}$ agissant le long des frontières de séparation des liquides, les forces de pression hydrostatique s'exerçant sur la surface S et les forces dues à la pesanteur du liquide contenu dans le volume délimité par la surface S. Selon la loi d'Archimède la résultante des forces de pression hydrostatique est du même ordre de grandeur que le poids du liquide délimité par S. Ces deux forces sont proportionnelles au volume du cylindre. Elles sont de l'ordre de $f \sim \rho\pi r^2 g$, où ρ est la densité du liquide et r le rayon d'action des forces moléculaires. En posant $\rho \sim 1$ g/cm^3, $r \sim 10^{-6}$ cm, on trouve $f \sim 10^{-8}$ dyn/cm ; la tension superficielle σ est égale, elle, à plusieurs dizaines de dynes par centimètre. Il tombe sous le sens que l'on peut négliger la force de pesanteur et la force de pression hydrostatique et exprimer la condition d'équilibre sous la forme

$$\boldsymbol{\sigma}_{12} + \boldsymbol{\sigma}_{23} + \boldsymbol{\sigma}_{31} = 0. \qquad (108.1)$$

Tout se passe donc comme s'il s'agissait de l'équilibre de trois forces $\boldsymbol{\sigma}_{12}$, $\boldsymbol{\sigma}_{23}$ et $\boldsymbol{\sigma}_{31}$ appliquées au point O (fig. 117, *b*).

La signification géométrique de la condition (108.1) est qu'avec les trois segments de droite σ_{12}, σ_{23} et σ_{31} on peut construire un triangle. Les longueurs des côtés du triangle définissent de façon univoque le triangle ainsi construit. Par conséquent, les angles que forment entre elles les surfaces de séparation des liquides au point O sont définis à l'équilibre de façon univoque par les tensions superficielles σ_{12}, σ_{23}, σ_{31}. Si l'une de ces tensions superficielles est plus grande que la somme des deux autres, on ne peut plus construire le triangle et l'équilibre devient impossible.

2. Le cas de trois milieux contigus est illustré par une goutte de liquide reposant sur la surface d'un autre liquide. La goutte a la

forme d'une lentille (fig. 118). L'équation vectorielle de la condition d'équilibre (108.1) se décompose dans ce cas en deux équations scalaires:

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \vartheta_1 + \sigma_{23} \cos \vartheta_2, \quad \sigma_{12} \sin \vartheta_1 = \sigma_{23} \sin \vartheta_2. \tag{108.2}$$

On en tire

$$\cos \vartheta_1 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{12}}, \quad \cos \vartheta_2 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}}. \tag{108.3}$$

Ces formules définissent univoquement les angles ϑ_1 et ϑ_2. L'équilibre n'est possible que si $\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23}$, comme témoigne la première des équations (108.2). Dans ce cas la goutte a effectivement la forme d'une lentille. C'est ainsi que se comporte, par exemple, une goutte d'huile flottant sur la surface de l'eau. Si $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$ il ne peut exister d'angles ϑ_1 et ϑ_2 vérifiant (108.2). L'équilibre est donc impossible et la goutte s'étend sur la surface du liquide *3* et la recouvre d'une pellicule mince. Un exemple connu est la pellicule d'essence ou de pétrole flottant sur l'eau. Ces pellicules ont la couleur de l'arc-en-ciel résultant de l'interférence de la lumière. Dans ce dernier cas on dit que *le liquide 2 mouille parfaitement le liquide 3* (ou inversement).

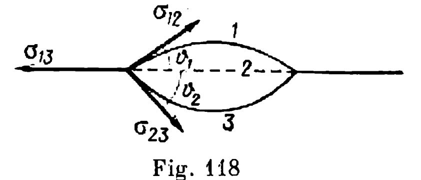
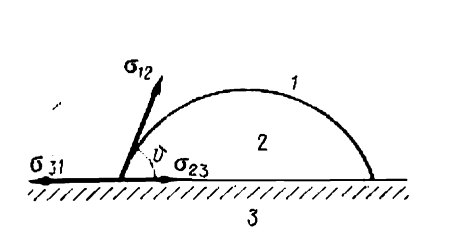


Fig. 118



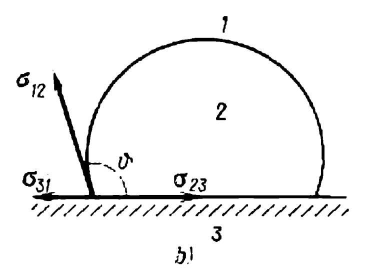


Fig. 119

3. Les gouttes de liquides se comportent de façon analogue lorsqu'elles se trouvent sur une surface solide (fig. 119). La seule différence réside en ce que la surface d'un corps solide ne se déforme pas. La résultante des forces de tension superficielle $\boldsymbol{\sigma}_{12} + \boldsymbol{\sigma}_{23} + \boldsymbol{\sigma}_{31}$ est équilibrée par la force de pression normale ou par la force de tension s'exerçant sur la frontière de séparation du liquide et du solide. A la place de la condition (108.1) on doit exiger que la com-

posante tangentielle de la force résultante $\sigma_{12}+\sigma_{23}+\sigma_{31}$ soit nulle. Dans le cas considéré l'angle ϑ_3 est égal à zéro et pour déterminer un seul angle $\vartheta_1 \equiv \vartheta$ la première équation (108.2) suffit:

$$\cos\vartheta = \frac{\sigma_{13}-\sigma_{23}}{\sigma_{12}}. \qquad (108.4)$$

L'angle ϑ est appelé *angle de mouillage*. Généralement on le choisit tel qu'il contienne la région occupée par le liquide *2*. Lorsque $\frac{\sigma_{13}-\sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1$, i.e. $\sigma_{13} > \sigma_{12}+\sigma_{23}$, la condition (108.4) ne peut être vérifiée. Cela signifie que la goutte du liquide *2* n'est pas en équilibre et s'étend sur la surface du corps solide sous forme d'une mince pellicule (exemple: pétrole sur la surface d'une tôle ou du verre). On dit alors que *le liquide mouille parfaitement la surface du corps solide*. Dans le cas où $\frac{\sigma_{13}-\sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1$, i.e. $\sigma_{23} > \sigma_{13}+\sigma_{12}$, on ne peut définir non plus un angle ϑ vérifiant (108.4). Le liquide se rassemble en boule sphérique légèrement aplatie par la pesanteur (exemple : goutte de mercure sur le verre ou goutte d'eau sur la paraffine). On dit alors que *le liquide ne mouille absolument pas la surface du corps solide*. Dans la plupart des cas on se trouve dans une situation intermédiaire où *le liquide mouille imparfaitement le solide* $\left(0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}\right.$, fig. 119, *a*$\left.\right)$ ou encore *ne le mouille que partiellement* $\left(\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi\right.$, fig. 119, *b*$\left.\right)$.

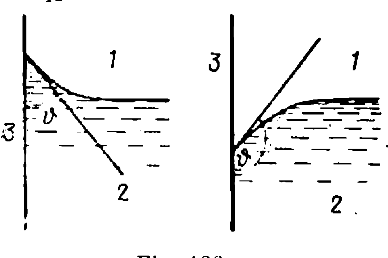


Fig. 120

L'existence d'un angle de mouillage s'observe près des parois d'un vase contenant un liquide (fig. 120). La valeur de l'angle de mouillage y est encore donnée par (108.4).

4. L'absence de mouillage du corps solide par des liquides permet d'expliquer de nombreux phénomènes. Donnons-en quelques exemples. On peut déposer sur la surface de l'eau une feuille d'aluminium qui ne coulera pas même si on placé dessus une petite charge. Une aiguille d'acier (surtout si elle est revêtue d'une couche de paraffine) ne coulera pas si on la dépose avec précaution sur la surface de l'eau. Prenons un tamis à toile métallique, plongeons-le dans la paraffine fondue, puis l'ayant retiré de ce bain secouons-le pour que les mailles ne soient pas obstruées. Plaçons sur le fond du tamis une feuille de papier et versons de l'eau. Ensuite retirons doucement la feuille de papier. L eau ne s'écoulera pas.

Prenons un aéromètre ou un appareil analogue flottant sur l'eau en position verticale et dont une partie émerge. Fixons sur l'extrémité supérieure du tube de l'aéromètre une rondelle grillagée et immergeons le tout dans l eau. Abandonné

à lui-même l'aéromètre commence à remonter à la surface mais lorsque la rondelle en grillage affleurera à la surface, il ne pourra émerger davantage car il rencontre la résistance de la pellicule recouvrant la rondelle. Si on incline légèrement l'aéromètre de manière qu'un côté de la rondelle se détache de l'eau, l'aéromètre surnage et la rondelle se retrouve bien au-dessus de la surface de l'eau. On peut aussi faire émerger l'aéromètre sans l'incliner en versant dans l'eau quelques gouttes d'éther.

§ 109. Différence de pression existant de part et d'autre d'une surface liquide incurvée. Formule de Laplace

1. A l'équilibre la pression de part et d'autre de la surface incurvée d'un liquide doit être différente. Cet effet est déterminé par les forces de tension superficielle. Considérons d'abord le cas simple où le liquide est limité par la surface latérale d'un cylindre circulaire droit. La figure 121 représente la section droite du cylindre. Prenons sur sa surface une zone infiniment petite AB définissant un angle central φ. Sur les côtés de cette zone s'exercent les forces tangentielles $b\sigma$, b étant la longueur du cylindre. La résultante de ces forces est parallèle au rayon CO du cylindre et a pour grandeur $F = 2b\sigma \sin \frac{\varphi}{2}$ ou $F = b\sigma\varphi$ puisque l'angle φ est infiniment petit. En y portant $\varphi = \frac{a}{R}$, où a est la longueur de l'arc AB et R est le rayon du cylindre, on obtient

$$F = \frac{\sigma}{R} S, \qquad (109.1)$$

où $S = ab$ est l'aire d'une zone rectangulaire infiniment petite de la surface latérale du cylindre. En divisant la force F par l'aire S nous trouvons la différence des pressions régnant à l'intérieur et à l'extérieur du liquide:

$$P_2 - P_1 = \frac{\sigma}{R}.$$

2. Généralisons cette formule au cas où le liquide est limité par une surface à double courbure. Choisissons sur la surface du liquide quatre points A, B, C, D se trouvant aux sommets d'un rectangle infiniment petit (fig. 122). Faisons passer par A et B, B et C, etc., des plans normaux à la surface du liquide. (Sur la figure 122 on n'a représenté que deux plans passant par AD et BC. Ils se coupent le long d'un segment infinitésimal OO'.) On définit ainsi un rectangle curviligne $ABCD$ infiniment petit dont les côtés peuvent être assimilés à des arcs de cercles infiniment petits. Soit R_1 le rayon de courbure de l'arc AB. Le rayon de courbure de l'arc DC n'en diffère qu'infiniment peu. Les côtés opposés AD et BC

sont soumis aux forces tangentielles de tension superficielle dont la résultante est normale à la surface du liquide. Selon la formule (109.1) sa grandeur est $F_1 = \frac{\sigma}{R_1} S$, où S est l'aire du rectangle $ABCD$. En raisonnant de même, nous arrivons à la conclusion que la

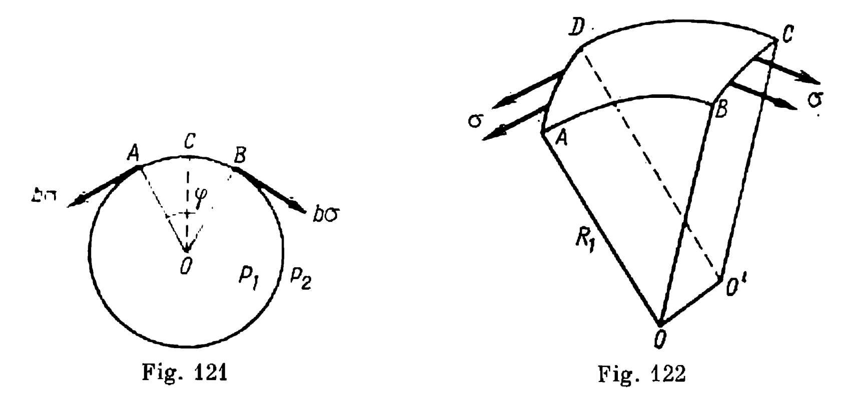


Fig. 121 Fig. 122

résultante des forces tangentielles de tension superficielle s'exerçant sur les côtés opposés AB et DC est également normale à la surface du liquide et a pour grandeur $F_2 = \frac{\sigma}{R_2} S$, où R_2 est le rayon de courbure de l'arc AD. (Le rayon de courbure de l'arc BC n'en diffère qu'infiniment peu.) Ainsi la résultante de toutes les forces de tension superficielle appliquées aux côtés du rectangle $ABCD$ est égale à

$$F = F_1 + F_2 = \sigma S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

En divisant par S nous trouvons la différence de pression

$$P_2 - P_1 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \tag{109.2}$$

La formule (109.2) est la *formule de Laplace*. Les grandeurs R_1 et R_2 sont les rayons de courbure de deux sections orthogonales de la surface du liquide. Les rayons de courbure sont positifs si la section normale correspondante est concave vers le liquide. Dans le cas contraire le rayon de courbure est considéré comme négatif. La quantité $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ s'appelle *courbure moyenne de la surface*. La courbure moyenne ne dépend pas du choix des sections normales mutuellement perpendiculaires de la surface du liquide. Si le rayon de courbure en dépendait, la différence de pression $P_2 - P_1$ en dépendrait aussi, ce qui n'a pas de sens physique. En géométrie différentielle on démontre par des méthodes purement mathématiques, sans faire appel à des

considérations quelles qu'elles soient, que la courbure moyenne de n'importe quelle surface est indépendante du choix des sections normales. C'est le contenu du *théorème d'Euler*.

3. Si la surface du liquide est sphérique, on a $R_1 = R_2 = R$ et la formule (109.2) s'écrit

$$P_2 - P_1 = \frac{2\sigma}{R}. \qquad (109.3)$$

Pour une bulle de savon la différence des pressions régnant à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle est deux fois plus grande que celle que donne la formule (109.3), i.e.

$$P_2 - P_1 = \frac{4\sigma}{R}.$$

Cela tient à ce que l'enveloppe de la bulle comporte deux surfaces, une surface extérieure et une surface intérieure. Elle se comporte donc comme une pellicule ayant une tension superficielle double.

Nous voyons ainsi que plus la courbure de la surface de la bulle est grande, plus la pression intérieure est grande. Nous nous trouvons en présence d'une situation contraire à celle où nous gonflons un ballon de football: dans ce dernier cas la pression dans le ballon est d'autant plus grande que son rayon est grand. Cette différence résulte de ce que la tension superficielle de la pellicule de la bulle de savon ne dépend pas de ses dimensions, tandis que la tension de la chambre à air du ballon augmente à mesure qu'on la gonfle.

Considérons deux bulles de savon communiquant entre elles. Pour réaliser ce cas on utilise un tube à trois voies munies de robinets (fig. 123). On commence par fabriquer séparément les deux bulles. On ferme ensuite le robinet K_1 et on ouvre les robinets K_2 et K_3. Comme la pression dans la petite bulle est la plus grande, l'air qu'elle contient s'écoule dans la plus grande bulle qui augmente ainsi aux dépens de la petite.

4. Appliquons la formule de Laplace au calcul de la hauteur à laquelle un liquide monte dans un tube capillaire de rayon a (fig. 124). Nous négligerons la variation de pression avec la hauteur si celle-ci varie d'une quantité de l'ordre de a. Dans cette approximation la différence de pression $P_2 - P_1$ sera la même en tous les points du ménisque. En vertu de la formule de Laplace (109.2) la courbure moyenne $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ sera partout la même. Par raison de symétrie $R_1 = R_2$ et dans l'approximation considérée le ménisque peut être envisagé comme sphérique. Son rayon de courbure est

$$R = \frac{a}{\cos \vartheta},$$

où ϑ est l'angle de mouillage. Dans notre exemple P_1 est la pression atmosphérique et P_2 la pression du liquide au niveau du ménisque.

Ces deux pressions sont reliées par la relation

$$P_1 - P_2 = \rho g h,$$

où h est la hauteur de montée du liquide et ρ sa densité. En comparant cette formule à (109.3) on obtient

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma}{\rho g a} \cos\vartheta. \quad (109.4)$$

La hauteur de montée est inversement proportionnelle au rayon du tube capillaire. Si l'angle ϑ est obtus, c'est-à-dire si le ménisque

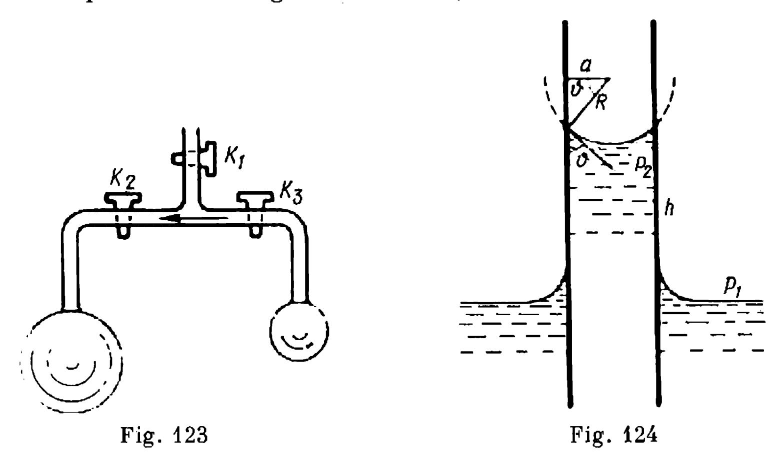


Fig. 123 Fig. 124

est convexe, h est négatif, ce qui signifie que le liquide s'abaisse au lieu de monter.

PROBLÈMES

1. On introduit une goutte d'eau de masse $m = 0{,}1$ g dans l'espace compris entre deux lames de verre parallèles mouillables à l'eau, avec un angle de mouillage $\vartheta = 0$. Quelle sera la force d'attraction F s'exerçant entre les lames si elles se trouvent à une distance $d = 10^{-4}$ cm l'une de l'autre? La tension superficielle de l'eau (à 18 °C) $\sigma = 73$ dynes·cm^{-1}.

Solution. La goutte prendra entre les lames la forme d'un disque dont la surface latérale sera concave. On peut négliger la courbure de la section de cette surface par un plan parallèle aux lames. Le rayon de courbure de la section normale à la précédente est $r = d/2$. La courbure moyenne de la surface latérale du disque $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{d}$. La pression du liquide compris entre les faces du disque est de $\Delta P = 2\sigma/d$ plus petite que la pression atmosphérique. L'aire du disque $S = m/(\rho d)$, ρ étant la densité de l'eau. Les lames seront attirées l'une vers l'autre avec une force

$$F = S\Delta P = \frac{2m\sigma}{\rho d^2} = 1{,}46 \cdot 10^9 \text{ dynes} = 1{,}46 \cdot 10^4 \text{ N}.$$

2. On introduit un gramme de mercure entre deux lames de verre parallèles. Quelle force F devra-t-on appliquer à la lame supérieure pour que le mercure prenne la forme d'un disque de rayon $R = 5$ cm et d'épaisseur uniforme? La

tension superficielle du mercure (à 15 °C) $\sigma = 487$ dynes·cm^{-1} ; l'angle de mouillage entre le verre et le mercure est $\Theta = 40°$.

Réponse. $F = \frac{2\sigma\rho \cos\Theta}{m} \pi^2 R^4 = 630$ N (m est la masse de mercure).

3. Quelle est la force d'attraction F s'exerçant entre deux lames de verre parallèles partiellement immergées en position verticale dans l'eau, lorsque leur distance de séparation est $d = 0{,}1$ mm ? Largeur des lames $l = 10$ cm,

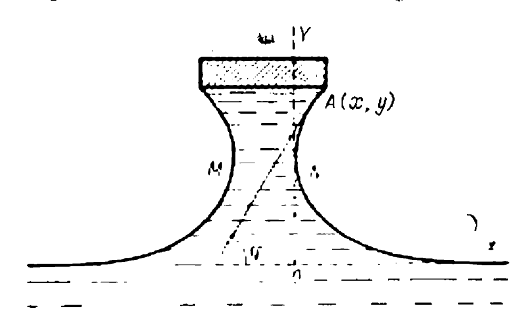


Fig. 125

$\sigma = 73$ dynes·cm^{-1}, $\vartheta = 0$. La hauteur des lames est telle qu'après montée de l'eau entre les lames son niveau sera au-dessous de leurs bords supérieurs.

Réponse. $F = \frac{2\,\sigma^2 l \cos^2\vartheta}{\rho g d^2} \approx 10$ N.

4. Une lame rectangulaire de longueur infinie est déposée à la surface d'un liquide qui la mouille ; ensuite on soulève la lame qui entraîne avec soi une certaine quantité de liquide (fig. 125). Trouver l'équation de la surface latérale de la colonne de liquide qui apparaît sous l'action des forces capillaires et de la force de pesanteur.

Solution. Prenons pour axe X la droite normale au plus grand côté de la lame et contenue dans le plan horizontal de la surface du liquide, et pour axe Y la droite verticale tangente au côté de droite de la surface cylindrique du liquide. Notons x et y les coordonnées courantes d'un point de la surface latérale dont nous cherchons l'équation. Au niveau du point A (fig. 125) la pression à l'intérieur du liquide est $P = P_0 - \rho g y$, P_0 étant la pression atmosphérique. La même pression est donnée par la formule de Laplace $P = P_0 - \sigma K$, où K est la courbure absolue de la surface du liquide au point A. Il s'ensuit que

$$\rho g y = \sigma K. \qquad (109.5)$$

Par définition $K = -d\varphi/ds$, où ds est un élément de longueur de l'arc que l'on posera être positif suivant la verticale ascendante ; ds est relié à dx et dy par les relations : $dx = ds \cos\varphi$, $dy = ds \sin\varphi$. Ainsi

$$K = -\frac{d\varphi}{dx}\cos\varphi = -\frac{d\varphi}{dy}\sin\varphi.$$

En portant ces expressions dans (109.5) on obtient deux équations :

$$\rho g y\, dy + \sigma \sin\varphi\, d\varphi = 0, \qquad (109.6)$$

$$\rho g y\, dx + \sigma \cos\varphi\, d\varphi = 0. \qquad (109.7)$$

En intégrant (109.6) avec la condition initiale $\varphi = \pi$ pour $y = 0$, on trouve

$$y = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\cos\frac{\varphi}{2}. \tag{109.8}$$

En substituant cette expression dans (109.7) on obtient l'équation suivante:

$$dx = -\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\cos\frac{\varphi}{2}\,d\varphi + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\frac{d\varphi}{\cos\frac{\varphi}{2}},$$

dont l'intégration avec la condition initiale $x = 0$ pour $\varphi = \pi/2$ donne

$$x = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sin\frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{\left(1+\sin\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2}-1)}{\left(1-\sin\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2}+1)}. \tag{109.9}$$

Les formules (109.8) et (109.9) expriment l'équation de la surface latérale du liquide sous une forme paramétrique.

5. En reprenant l'énoncé du problème précédent, calculer la hauteur de montée maximale h de la plaque au-dessus du niveau du liquide et l'épaisseur D de la colonne du liquide entraînée à l'emplacement MN de son plus fort rétrécissement (fig. 125) pour la même hauteur de montée. Calculer également la force F que l'on doit appliquer à l'unité de longueur de la plaque pour la séparer du liquide. Le poids de l'unité de longueur de la plaque est q et sa largeur est a.

S o l u t i o n. L'épaisseur minimale de la colonne du liquide $D = MN$, correspondant à la valeur maximale de la hauteur de montée h se déduit de la condition $\varphi = 0$ pour $y = h$. En portant dans (109.9) $x = \frac{(a-D)}{2}$, $\varphi = 0$, on obtient

$$D = a - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\,[\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2}+1)] = a - 1{,}066\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \tag{109.10}$$

Si $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$, la valeur minimale de D est nulle. Dans ce cas on n'arrive pas à réaliser la valeur limite de l'angle $\varphi = 0$.

Posons $a > 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. La hauteur de montée maximale est donnée par (109.6) où on pose $\varphi = 0$:

$$h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \tag{109.11}$$

La différence entre la pression atmosphérique et la pression hydrostatique appliquée à la plaque est dirigée vers le bas et a pour valeur $\rho g h$. Par conséquent

$$F = q + \rho g h a = q + 2a\sqrt{\rho g \sigma}. \tag{109.12}$$

Dans le cas où $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$ on a

$$h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\cos\frac{\varphi}{2}, \tag{109.13}$$

où φ est défini par l'équation transcendante

$$\frac{a}{2}=2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}-\sin\frac{\varphi}{2}\right)+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{\left(1+\sin\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2}-1)}{\left(1-\sin\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2}+1)}. \quad (109.14)$$

Pour calculer F on doit remarquer que dans ce cas la plaque est soumise à une force supplémentaire de tension superficielle $2\sigma\sin\varphi$ dirigée vers le bas. Compte tenu de cette force

$$F=q+2a\sqrt{\rho g\sigma}\cos\frac{\varphi}{2}+2\sigma\sin\varphi. \quad (109.15)$$

Si $a \ll \sqrt{\sigma/\rho g}$ on peut négliger le deuxième terme dans cette formule; en négligeant également le terme $a/2$ dans (109.14) on trouve $\varphi=\pi/2$ et pour $a \ll \sqrt{\sigma/\rho g}$

$$F=q+2\sigma, \quad h=\sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}.$$

6. On dépose une plaque rectangulaire de largeur a et de longueur infinie sur la surface d'un liquide de tension superficielle σ; le liquide ne mouille pas

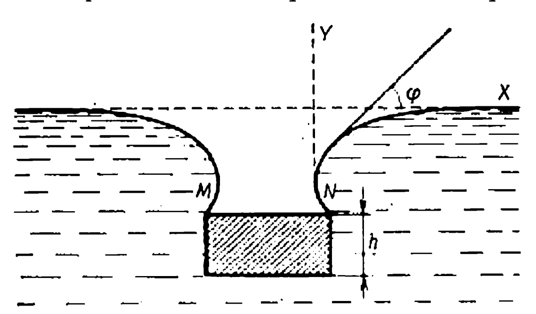


Fig. 126

la plaque. La densité de la plaque ρ_0 est plus grande que la densité du liquide ρ. Calculer l'épaisseur maximale h de la plaque pour laquelle elle ne coulera pas encore.

S o l u t i o n. Prenons pour axe Y une droite verticale tangente à la surface latérale du liquide et pour axe X une droite horizontale normale à la longueur de la plaque et tangente à la surface du liquide à une distance infinie (fig. 126). L'équation de la surface latérale du liquide est

$$x=2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}-\cos\frac{\varphi}{2}\right)+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{\left(1+\cos\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2}-1)}{\left(1-\cos\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2}+1)}, \quad (109.16)$$

$$y = -2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\varphi}{2}. \qquad (109.17)$$

La distance minimale $D = MN$ correspondant à la plus grande profondeur d'immersion $|y|_{max}$ de la plaque implique que $\varphi = \pi$, d'où

$$D = a - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\sqrt{2} - \ln\left(\sqrt{2}+1\right)\right) = a - 1{,}066\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \qquad (109.18)$$

Si $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$, on a $D = 0$ et la valeur limite de l'angle $\varphi = \pi$ ne peut être réalisée.

Considérons d'abord le cas où $a > 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. La profondeur d'immersion maximale de la face supérieure de la plaque est donnée par (109.17) où on pose $\varphi = \pi$. Elle est égale à $|y|_{max} = 2\sqrt{\sigma/\rho g}$. La face inférieure de la plaque sera soumise à une différence de pression $\rho g\,(h + |y|_{max})$ dirigée suivant la verticale ascendante et qui doit être équilibrée par le poids de la plaque. L'épaisseur maximale de la plaque pour laquelle celle-ci ne coule pas se déduit de la condition $\rho g\,(h + |y|_{max}) = \rho_0 g$, d'où

$$h = \frac{2}{\rho_0 - \rho}\sqrt{\frac{\sigma\rho}{g}}. \qquad (109.19)$$

Considérons maintenant le cas où $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. Dans ce cas

$$|y|_{max} = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\varphi}{2}, \qquad (109.20)$$

φ étant défini par l'équation

$$\frac{a}{2} = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \cos\frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{\left(1+\cos\frac{\varphi}{2}\right)\left(\sqrt{2}-1\right)}{\left(1-\cos\frac{\varphi}{2}\right)\left(\sqrt{2}+1\right)}. \qquad (109.21)$$

L'épaisseur maximale de la plaque est

$$h = \frac{2}{\rho_0 - \rho}\sqrt{\frac{\sigma\rho}{g}}\sin\frac{\varphi}{2} + \frac{2\sigma\sin\varphi}{ga\,(\rho_0 - \rho)}. \qquad (109.22)$$

Si $a \ll \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$ on peut négliger le premier terme du second membre. D'autre part, comme il ressort de (109.21), $\varphi = \pi/2$ et on a

$$h = \frac{2\sigma}{ga\,(\rho_0 - \rho)} \quad \text{ou} \quad 2\sigma = gah\,(\rho_0 - \rho), \qquad (109.23)$$

ce qui montre que le poids de la plaque est compensé par la tension superficielle et la poussée d'Archimède.

7. Calculer la force d'arrachement F qu'il faut appliquer à une plaque ronde impondérable de rayon $r = 8$ cm déposée sur la surface de l'eau. La tension superficielle de l'eau $\sigma = 73$ dynes·cm^{-1}. La plaque est mouillée par l'eau.

R é p o n s e. En négligeant la courbure du cercle limitant la plaque on obtient

$$F \approx 2\pi r^2\sqrt{\rho g\sigma} \approx 1{,}1 \text{ N}.$$

8. Calculer la hauteur d'ascension h du liquide le long d'une plaque verticale infinie, mouillable par le liquide. L angle de mouillage est ϑ (voir solution du problème 4.)

R é p o n s e. $h = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}(1 - \sin\vartheta)}$.

9. Calculer l'épaisseur h d'une flaque de mercure sur un verre plan horizontal. Les dimensions transversales de la flaque sont grandes par rapport à son épaisseur. La tension superficielle du mercure par rapport à l'air est égale à $\sigma = 490$ dynes·cm^{-1}, l'angle de mouillage sur le verre est $\vartheta = 140°$, la densité du mercure est $\rho = 13{,}6$ g·cm^{-3}.

R é p o n s e. $h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\vartheta}{2} = 3{,}6$ mm.

10. Une aiguille d'acier revêtue d'une couche de paraffine ou de graisse peut surnager sur la surface de l'eau (fig. 127). Calculer le rayon r de l'aiguille, la

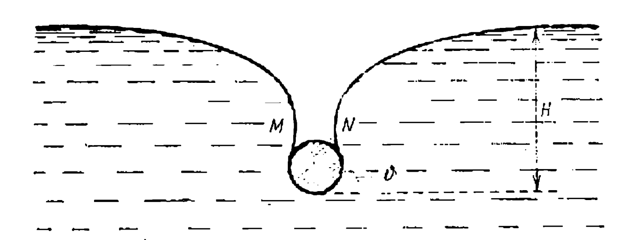


Fig. 127

largeur minimale $D = MN$ entre les surfaces latérales du liquide et la profondeur H à laquelle se trouve l'aiguille au-dessous du niveau horizontal de l'eau pour différentes valeurs de l'angle ϑ que fait avec un plan horizontal la tangente

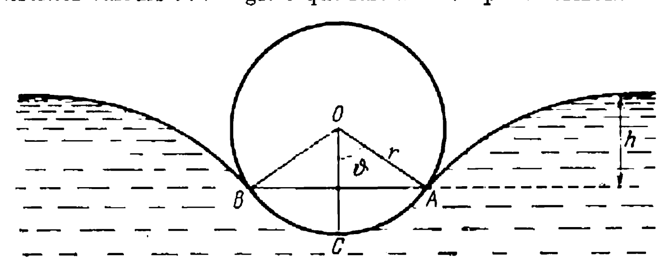


Fig. 128

commune à la surface de l'aiguille et à celle de l'eau. La densité de l'acier $\rho_0 = 7{,}8$ g·cm^{-3}, la tension superficielle de l'eau $\sigma = 73$ dynes·cm^{-1}. Calculer le rayon maximal de l'aiguille pour lequel celle-ci peut encore surnager, la profondeur maximale à laquelle peut se trouver l'aiguille et son rayon. Dans les calculs on remplacera l'aiguille réelle par un cylindre infiniment long.

S o l u t i o n. Au point A (fig. 128) les surfaces de l'eau et de l'aiguille divergent tangentiellement. L'unité de longueur de l'aiguille est soumise à la force de tension superficielle $F_1 = 2\sigma\sin\vartheta$ et à la force de pression hydrostatique également dirigée suivant la verticale ascendante. Si on remplaçait la partie ACB de l'aiguille par le liquide, la force de pression hydrostatique serait égale à $F_2 = \rho gh\cdot AB = 2\rho ghr\sin\vartheta$, où r est le rayon de l'aiguille et ρ la densité de l'eau. Du fait que la partie ACB de l'aiguille plonge dans le liquide, l'aiguille

subit encore la force de pression hydrostatique F_3 égale au poids de l'eau déplacée par la partie ACB, i.e. $F_3 = \rho g r^2 (\vartheta - \sin\vartheta\cos\vartheta)$. La somme des trois forces F_1, F_2, F_3 doit être égale au poids de l'unité de longueur de l'aiguille, ce qui donne

$$2\sigma\sin\vartheta + 2\rho g h r \sin\vartheta + \rho g r^2 (\vartheta - \sin\vartheta\cos\vartheta) = \rho_0 g \pi r^2.$$

L'angle ϑ est lié à la hauteur h par la relation $h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\vartheta}{2}$ (voir solution du problème 6) ; l'équation précédente s'écrit

$$\left[\pi\rho_0 - \rho\left(\vartheta - \frac{1}{2}\sin 2\vartheta\right)\right] r^2 - 4r\sqrt{\frac{\rho\sigma}{g}}\sin\vartheta\sin\frac{\vartheta}{2} - \frac{2\sigma\sin\vartheta}{g} = 0. \qquad (109.24)$$

On en tire les expressions de D et de H:

$$D = 2r\sin\vartheta + 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(2\cos\frac{\vartheta}{2} + \ln \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{4}\right) - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2}+1)\right), \qquad (109.25)$$

$$H = 2r\sin^2\frac{\vartheta}{2} + 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\vartheta}{2}. \qquad (109.26)$$

En y substituant les valeurs numériques on obtient

$$\left[24{,}5 - \left(\vartheta - \frac{1}{2}\sin 2\vartheta\right)\right] r^2 - 1{,}091\sin\vartheta\sin\frac{\vartheta}{2}\cdot r - 0{,}1488\sin\vartheta = 0, \qquad (109.27)$$

$$D = 2r\sin\vartheta + 1{,}091\cos\frac{\vartheta}{2} + 1{,}256\lg_{10}\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{4} - 0{,}291. \qquad (109.28)$$

(On suppose que les longueurs sont données en centimètres.) En donnant à ϑ différentes valeurs on obtient le tableau suivant.

$\vartheta°$	r, mm	H, mm	D, mm	$\vartheta°$	r, mm	H, mm	D, mm
0	0	0	—	80	0,955	4,29	—
10	0,328	0,481	—	90	0,990	4,85	1,98
20	0,471	0,975	—	100	1,005	5,35	1,91
30	0,583	1,49	—	110	1,001	5,82	1,68
40	0,680	2,03	—	120	0,977	6,20	1,24
50	0,763	2,58	—	130	0,922	6,45	0,65
60	0,840	3,15	—	139	0,846	6,59	0,04
70	0,903	3,72	—	139°30′	0,842	6,60	0,00

On voit que le plus grand rayon r de l'aiguille, égal à 1 mm environ, correspond à $\vartheta \approx 100°$. Lorsque $r > 0{,}842$ mm il existe deux positions d'équilibre de l'aiguille : l'une correspond à $\vartheta \leqslant 100°$ et l'autre à $\vartheta \geqslant 100°$. Lorsque $r < 0{,}842$ mm il n existe qu'une seule position d'équilibre correspondant à $\vartheta \leqslant 60°$, puisque dans ce cas pour $\vartheta \geqslant 60°$ la formule (109.28) donne pour D

une valeur négative. La plus grande profondeur de plongée H correspond à $r \approx 0{,}842$ mm et vaut 6,60 mm environ.

11. Deux plaques verticales et parallèles plongent partiellement dans un liquide. Démontrer qu'entre les plaques apparaît une force d'attraction si le liquide mouille ou ne mouille pas les deux plaques et une force de répulsion si le liquide mouille l'une des plaques, mais ne mouille pas l'autre.

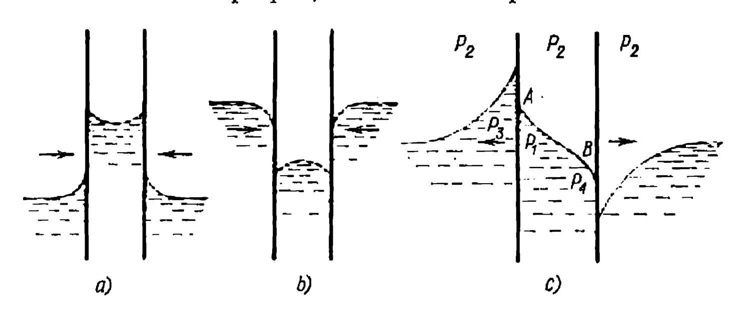


Fig. 129

Solution. Si le liquide mouille les deux plaques, le liquide se trouvant entre les plaques monte au-dessus de son niveau normal (fig. 129, *a*). La pression dans cette partie du liquide est inférieure à la pression atmosphérique ambiante, par suite la pression atmosphérique tend à rapprocher les plaques afin de les appliquer l'une contre l'autre. Si le liquide ne mouille pas les plaques (fig. 129, *b*), la pression du liquide en dehors des plaques est plus grande que la pression de l'air compris entre les plaques et il apparaît une différence de pression qui tend à rapprocher les plaques l'une de l'autre. Considérons enfin le cas où le liquide mouille la plaque de gauche, mais ne mouille pas celle de droite (fig. 129, *c*). Si les plaques sont suffisamment rapprochées, la surface du liquide entre ces plaques ne sera horizontale en aucun point et présentera un point d'inflexion quelque part entre les plaques. De ce fait, entre les plaques, la hauteur de montée du liquide auprès de la plaque de gauche sera plus petite qu'à l'extérieur de la plaque; de même l'abaissement de niveau du liquide auprès de la plaque de droite sera plus petit entre les plaques qu'à l'extérieur de la plaque de droite. C'est ce qui détermine l'apparition d'une force de répulsion entre les plaques. Au point A la pression du liquide est égale à la pression P_3 dans le liquide extérieur à la même hauteur. La pression de l'air P_2 est plus grande que P_1 puisque près de la plaque de gauche le liquide est concave par rapport à l'air ambiant. La pression P_3 décroît avec la hauteur, tandis que P_2 n'en dépend pratiquement pas. Par suite la différence de pression tend à déplacer la plaque de gauche vers la gauche. Au point B la pression P_4 du liquide est plus grande que P_2 puisque la surface du liquide y est convexe par rapport à l'air ambiant. Cette inégalité est vérifiée à fortiori pour tout point situé au-dessous de B. Ainsi la différence de pression $P_4 - P_2$ cherchera à déplacer la plaque de droite vers la droite. C'est l'action de ces différentes forces qui détermine la formation d'amas de bulles d'air, de feuilles, de brindilles et d'autres corps mouillés par l'eau, flottant à la surface des eaux stagnantes.

12. Une colonne de liquide se trouvant dans un tube conique se déplace spontanément vers la partie rétrécie si le liquide mouille les parois du tube, et vers sa partie évasée dans le cas contraire. Trouver une explication à ce phénomène.

13. Lorsqu'un tube contient une suite de gouttes (de petites colonnes) de liquide, il faut exercer une forte pression pour les déplacer le long du tube, que

le liquide mouille ou ne mouille pas les parois du tube. La résistance qu'opposent au déplacement les gouttes d'un liquide mouillant augmente encore si le canal du tube présente alternativement des parties rétrécies et évasées. Les gouttes se rassemblent alors dans les parties étroites du tube. Expliquer cet effet.

14. Déterminer la forme d'une pellicule d'eau de savon dont les bords sont fixés à des bagues identiques de rayon R et séparées l'une de l'autre d'une distance $2h$. Les centres des bagues se trouvent sur une même droite normale à leurs plans. Les surfaces des bagues ne sont pas recouvertes par la pellicule.

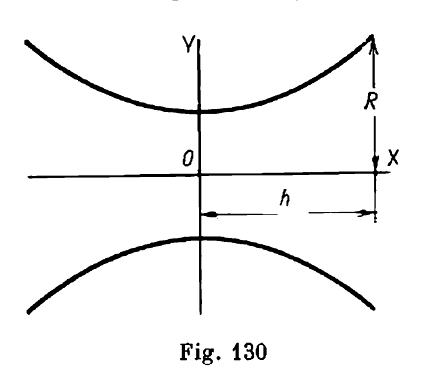


Fig. 130

S o l u t i o n. Par raison de symétrie, la pellicule est une surface de révolution autour de la droite sur laquelle sont centrées les bagues. Coupons la surface de la pellicule par un plan arbitraire passant par cet axe et prenons ce plan pour plan des coordonnées XY (fig. 130). Comme la pression est la même des deux côtés de la pellicule, sa courbure totale $\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}$ doit être nulle. Le rayon de courbure R_1 de la section normale de la pellicule contenue dans le plan XY est donné par la formule $\frac{1}{R_1} = -\frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}}$ (c'est une quantité négative). Le rayon de courbure d'une section normale orthogonale à la section précédente se laisse déterminer aisément à l'aide du théorème de Meunier bien connu en géométrie différentielle, selon lequel $y = R_2 \cos \alpha$, α étant l'angle que fait le plan de la section normale avec le plan des coordonnées YZ. En y portant la valeur de $\cos \alpha$ nous trouvons $R_2 = y\sqrt{1+y'^2}$ (c'est une quantité positive). Ainsi l'équation différentielle définissant la forme de la section axiale de la pellicule est de la forme

$$\frac{y''}{1+y'^2}-\frac{1}{y}=0. \tag{109.29}$$

Substituons $y' = \operatorname{sh} \Theta$. On a $1+y'^2 = \operatorname{ch}^2 \Theta$, $y = \operatorname{ch} \Theta \Big/ \frac{d\Theta}{dx}$. En dérivant cette dernière relation et en remarquant que $y' = \operatorname{sh} \Theta$, nous obtenons $d^2\Theta/dx^2 = 0$, d'où $\Theta = ax + b$; a et b sont des constantes que l'on détermine à partir des conditions aux limites: $y = R$ pour $x = \pm h$. Il est clair que $b = 0$ puisque par raison de symétrie y doit être une fonction paire de x. On obtient finalement

$$y=\frac{1}{a}\operatorname{ch} ax=\frac{1}{2a}(e^{ax}+e^{-ax}), \tag{109.30}$$

où la constante a est donnée par l'équation

$$aR = \operatorname{ch} ah. \tag{109.31}$$

La surface de la pellicule est décrite par rotation de la courbe (109.30) autour de l'axe X. Cette surface s'appelle une *caténoïde*. Il est recommandé de résoudre l'équation (109.31) par un procédé graphique. On démontre ainsi que cette équation n'a de solution que pour $R/h > 1{,}51$. Cela signifie qu'une pellicule ne peut se former entre les bagues que si leur distance de séparation $2h$ est inférieure à $\frac{2}{1{,}51}R = 1{,}33R$.

15. Entre deux bagues de même rayon s'est formée une pellicule d'eau de savon cylindrique, les bases des bagues étant elles aussi recouvertes de pellicules de formes sphériques (chose facile à démontrer). Calculer le rapport du rayon de la partie cylindrique de la pellicule au rayon de ses parties sphériques.

Réponse. Le rayon r de la partie cylindrique de la pellicule est deux fois plus petit que le rayon R de ses parties sphériques.

16. Résoudre le problème 14 en supposant que la pellicule recouvre non seulement la surface latérale mais aussi les plans des bagues.

Solution. La forme de la surface latérale doit vérifier la condition de la constance de sa courbure totale $\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}=\text{const}\right)$. (A la différence du problème 14 cette constante est en général différente de zéro.) Nous obtenons ainsi l'équation différentielle suivante:

$$\frac{1}{y\sqrt{1+y'^2}}-\frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}}=\text{const}\equiv 2K. \qquad (109.32)$$

(Les notations sont les mêmes qu'en 14.) En substituant $y=\text{sh}\,\Theta$ on obtient

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{1}{\text{ch}\,\Theta}\,y\right)=2Ky, \qquad (109.33)$$

d'où

$$\frac{1}{\text{ch}\,\Theta}=Ky+\frac{A}{y}, \qquad (109.34)$$

où A est la constante d'intégration. On en tire sh Θ à l'aide de la formule $\text{sh}^2\,\Theta=$ $=\text{ch}^2\,\Theta-1$ et en se rappelant que $y=\text{sh}\,\Theta$ on trouve

$$x=\int\frac{Ky^2+A}{\sqrt{y^2-(Ky^2+A)^2}}\,dy+B, \qquad (109.35)$$

où B est une autre constante d'intégration. Les constantes d'intégration A et B se laissent déterminer à partir des conditions aux limites: $y=R$ pour $x=\pm h$. Avec ces conditions aux limites la formule (109.35) donne la solution du problème.

Si $A=0$ l'intégration en (109.35) est facile à réaliser:

$$(x-a)^2+y^2=\frac{1}{K^2},$$

où a est la constante d'intégration. Si $a=0$, on obtient un cercle de rayon $R=1/K$ et de centre à l'origine des coordonnées. Cette solution correspond au cas où le rayon des bagues est nul. Si $a=+1/K$ on obtient un cercle de centre $x=+1/K$ et si $a=-1/K$ le centre du cercle se trouve en $x=-1/K$. Les deux cercles ont même rayon $R=1/K$ et ont un point de contact à l'origine des coordonnées. Ces solutions correspondent au cas où la distance entre les bagues est égale au double de leur rayon.

17. Dans le problème 15 la pression de l'air à l'intérieur de la bulle de savon est légèrement différente de la pression ambiante, de sorte que les génératrices rectilignes de la surface cylindrique s'incurvent. Démontrer que si l'incurvation est petite, la génératrice prend la forme d'une sinusoïde dont la période sera égale à la longueur $2\pi r$ de la circonférence de base de la pellicule cylindrique non perturbée. Partant de ce résultat, démontrer que si la longueur de la bulle est inférieure à πr sa surface devient convexe vers l'extérieur si on fait croître la pression intérieure et concave vers l'intérieur si la pression intérieure diminue. Si la longueur de la bulle est plus grande que πr, mais inférieure à $2\pi r$, l'accroissement de la pression intérieure rend concave sa surface latérale; celle-ci devient convexe si la pression intérieure diminue.

S o l u t i o n. Négligeons le carré de la dérivée première y' dans l'équation (109.32). La courbure $2K$ de la surface latérale sera alors donnée par

$$2K = \frac{1}{y} - y''.$$

Posons $y = r + \eta$ avec $\eta \ll r$. En négligeant le carré de η on peut écrire $\frac{1}{y} = \frac{1}{r} - \frac{\eta}{r^2}$, d'où

$$2K = \frac{1}{r} - \eta'' - \frac{\eta}{r^2}. \tag{109.36}$$

Comme la courbure $2K$ est constante, on obtient par intégration de cette équation

$$\eta = A \cos \frac{x}{r} + B \sin \frac{x}{r} + C,$$

où A et B sont les constantes d'intégration, la constante C étant égale à $r - 2Kr^2$. La constante B est égale à zéro puisque la fonction $\eta(x)$ doit être paire. Pour $x = \pm h$ on doit avoir $\eta = 0$, i.e. $A \cos \frac{h}{r} + C = 0$.

Il s'ensuit

$$\eta = A \left(\cos \frac{x}{r} - \cos \frac{h}{r} \right).$$

Ainsi la génératrice du cylindre est de forme sinusoïdale. On tire de (109.36) la courbure de la surface latérale:

$$2K = \frac{1}{r} + \frac{A}{r^2} \cos \frac{h}{r}.$$

Lorsque la pression à l'intérieur de la bulle augmente, la courbure $2K$ doit augmenter. Si $\frac{h}{r} < \frac{\pi}{2}$, ce qui signifie que la longueur $2h$ de la bulle est inférieure à πr, on a $\cos h/r > 0$. Par conséquent la constante A doit être positive. Il en résulte que si la pression intérieure augmente, la surface latérale devient convexe vers l'extérieur. Si $h/r > \frac{\pi}{2}$, i.e. la longueur $2h$ de la bulle est supérieure à πr, on a $\cos h/r < 0$. Dans ce cas la constante A est négative et la surface latérale de la bulle prend une forme concave vers l'extérieur lorsque la pression dans la bulle augmente.

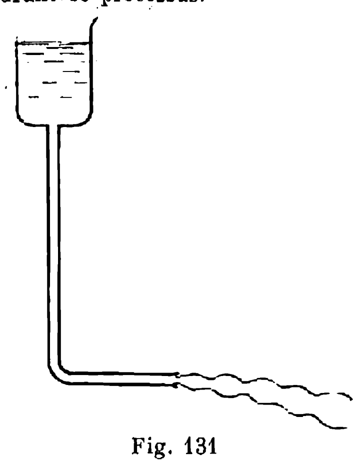
18. Un jet de liquide sort à travers un tube fixé au fond d'un vase (fig. 131). La section droite du tube a la forme d'une ellipse allongée suivant l'horizontale. Le jet prend la forme d'une chaîne dont les maillons sont alternativement allongés et comprimés suivant l'horizontale. Trouver une explication à ce phénomène. En se fondant sur des considérations de dimension, trouver la dépendance de la longueur l d'un maillon dans la partie initiale du jet avec la densité ρ du liquide, sa tension superficielle σ, la distance h entre la base du tube et le niveau du liquide et avec l'accélération g de la force de pesanteur, la section droite du tube étant constante. L'observation de cet effet sert de base à la méthode de Rayleigh de mesure de la tension superficielle des liquides.

R é p o n s e. $l \sim \sqrt{\frac{\rho g h}{\sigma}}$.

19. On souffle une bulle de savon à l'aide d'un tube cylindrique de rayon intérieur $r = 1$ mm et de longueur $l = 10$ cm. On arrête de souffler à l'instant où le rayon de la bulle atteint $R_0 = 10$ cm, et l'air contenu dans la bulle s'échap-

pe par le tube. Au bout de combien de temps la bulle disparaîtra-t-elle (à partir de l'instant où on arrête de souffler)? La tension superficielle de la solution de savon $\sigma = 50$ dynes/cm, le coefficient de viscosité de l'air $\eta = 1{,}8\cdot10^{-4}$ g/(s·cm). Négliger la variation de la densité de l'air durant le processus.

Réponse. Le temps t est lié au rayon de la bulle par la relation $t = \frac{2\eta l}{\sigma r^4}(R_0^4 - R^4)$. La bulle disparaîtra au bout de $t = \frac{2\eta l}{\sigma r^4} R_0^4 = 7{,}2\cdot10^3\,\text{s} = 2$ h.


Fig. 131

20. De quelle valeur ΔT la température de l'air contenu dans une bulle de savon doit dépasser la température de l'air ambiant T pour que la bulle puisse s'élever dans l'air? Le rayon de la bulle est r, la tension superficielle de la pellicule de savon est σ. On négligera la masse de la pellicule. Remarquer que la pression de l'air dans la bulle est peu différente de la pression atmosphérique P.

Réponse. $\Delta T > \frac{4\sigma T}{Pr}$.

21. Pour ramener à zéro le mercure d'un thermomètre médical il faut lui communiquer une accélération $a \sim 10g$. Evaluer le diamètre du rétrécissement dans le capillaire du thermomètre. Le coefficient de tension superficielle du mercure $\sigma = 490$ dynes/cm, la longueur de la colonne de mercure $h \sim 5$ cm, la densité du mercure $\rho = 13{,}6$ g/cm³.

Réponse. $r = \frac{2\sigma}{a\rho h} \approx \frac{\sigma}{5\rho\, gh} \approx 1{,}5\cdot10^{-3}$ cm.

22. De combien différera de C_P la chaleur massique molaire C d'un gaz parfait que l'on échaufferait dans une bulle de savon de rayon $r = 1$ cm? La tension superficielle de la solution de savon $\sigma = 50$ dynes/cm. Négliger la variation de σ avec la température. Pression à l'extérieur de la bulle $P_0 = 1$ atm.

Réponse. $C - C_P = \frac{4\sigma R}{3P_0 r} = \frac{2}{3} R\cdot10^{-4} = 1{,}33\cdot10^{-4}$ cal/(K·mole).

§ 110. Ondes de gravité de petite amplitude sujettes aux forces capillaires

1. *On appelle ondes de gravité sujettes aux forces capillaires les ondes qui se propagent à la surface des liquides sous l'action des forces de tension superficielle et de pesanteur.*

Pour une bonne compréhension de ce paragraphe on doit apprendre à connaître certaines notions relatives aux ondes dont une étude détaillée sera faite dans le tome III de ce cours. Le lecteur qui ignore ces notions peut sans dommage pour l'étude de ce qui suit s'abstenir de lire ce paragraphe. Nous nous limitons au cas d'*ondes de petite amplitude* (ce sont des ondes dont l'amplitude est petite par rapport à la longueur d'onde). Nous poserons encore que le liquide est *profond* (i.e. sa profondeur est grande par rapport à la longueur d'onde).

Calculons la vitesse de propagation des ondes de gravité sujettes aux forces capillaires. Le calcul en est fort simple si on utilise le résultat suivant déduit des équations de l'hydrodynamique des fluides incompressibles. *Dans une onde sinusoïdale plane progressive de petite amplitude chaque particule de liquide se meut suivant un cercle contenu dans le plan vertical passant par la direction de pro-*

pagation de l'onde. Le rayon r de ces cercles est petit par rapport à la longueur d'onde λ et décroît suivant une loi exponentielle à mesure que l'on s'éloigne de la surface du liquide. La connaissance de la forme concrète de cette loi de décroissance n'est pas requise pour nos raisonnements ultérieurs, car la seule chose qui importe est que l'amplitude des oscillations soit maximale à la surface du liquide et s'annule à grande distance $\gg \lambda$.

Si on fait exécuter un mouvement oscillatoire harmonique à tous les points de la surface d'un liquide se trouvant sur une même droite, on verra se propager

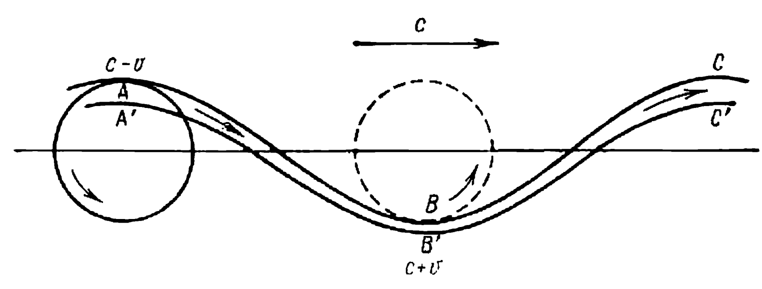


Fig. 132

le long de la surface du liquide dans une direction normale à la droite considérée une onde de gravité sujette aux forces capillaires dont la vitesse de propagation est c. Dans un référentiel immobile chaque particule se meut sur une circonférence. Etudions l'effet dans un référentiel en mouvement uniforme avec la vitesse c. Dans ce référentiel les ondes sont immobiles. Le mouvement d'une particule se compose d'un mouvement de translation uniforme de vitesse c et d'une rotation uniforme suivant une circonférence de rayon r. Comme nous supposons le rayon r petit par rapport à la longueur d'onde λ on négligera les oscillations horizontales de la particule. Si on oriente l'axe X dans le sens de propagation des ondes suivant la surface non perturbée du liquide et l'axe Z suivant la verticale descendante, dans l'approximation utilisée le mouvement des particules à la surface du liquide sera décrit par les équations

$$x = ct, \quad z = r \sin \frac{2\pi ct}{\lambda}. \tag{110.1}$$

En éliminant le temps t on en déduit la forme de leurs trajectoires

$$z = r \sin \frac{2\pi x}{\lambda}. \tag{110.2}$$

C'est une sinusoïde. Les particules qui se trouvent à l'intérieur du liquide se meuvent aussi suivant des trajectoires sinusoïdales, à cette différence près que r est d'autant plus petit que la profondeur est grande.

2. Sur la figure 132 la sinusoïde supérieure ABC représente la trajectoire d'une particule se trouvant à la surface du liquide et la sinusoïde $A'B'C'$ celle d'une particule infiniment proche de la première, mais se trouvant à l'intérieur du liquide. Dans le référentiel utilisé l'écoulement du liquide est permanent. L'espace délimité par les surfaces ABC et $A'B'C'$ constitue un tube de courant auquel on peut appliquer l'équation de Bernoulli. En notant v la vitesse de mouvement de la particule sur sa trajectoire circulaire, on voit qu'au point A où les mouvements de translation et de rotation sont opposés, la vitesse totale du liquide sera égale à $c - v$ et au point B où ces vitesses s'additionnent, elle

sera égale à $c + v$. La différence de hauteur entre les positions des points A et B est $h = 2r$. Conformément à l'équation de Bernoulli on doit avoir

$$P_A + \frac{\rho}{2}(c-v)^2 + 2\rho g r = P_B + \frac{\rho}{2}(c+v)^2,$$

ou

$$2\rho c v = 2\rho g r + (P_A - P_B). \tag{110.3}$$

D'autre part

$$v = \frac{2\pi r}{T} = \frac{2\pi r c}{\lambda}. \tag{110.4}$$

D'après la formule de Laplace la pression du liquide aux points A et B est égale à

$$P_A = P_0 + \sigma K, \quad P_B = P_0 - \sigma K, \tag{110.5}$$

où K est la courbure absolue de la sinusoïde aux points A et B. Comme en ces points la dérivée première dz/dx est nulle, d'après (110.2) la courbure K est

$$K = \left|\frac{d^2 z}{dx^2}\right| = \frac{4\pi^2 r}{\lambda^2}. \tag{110.6}$$

Compte tenu de (110.4), (110.5), (110.6), on tire de (110.3) la vitesse de propagation des ondes de gravité sujettes aux forces capillaires

$$c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}}. \tag{110.7}$$

Notons qu'en théorie des ondes la grandeur c est appelée *vitesse de phase* puisque c'est la vitesse de propagation de la phase de l'onde. La vitesse de phase dépend de la longueur d'onde, ce qui signifie que *les ondes de gravité sujettes aux forces capillaires sont sujettes à dispersion.*

3. Pour les ondes de grande longueur d'onde, lorsque $\frac{g\lambda}{2\pi} \gg \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}$, i.e. $\lambda \gg 2\pi\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$, la tension superficielle ne joue aucun rôle et la formule (110.7) se réduit à

$$c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}}. \tag{110.8}$$

On dit que l'on a affaire à des *ondes gravitationnelles.*

Dans l'autre cas limite où $\lambda \ll 2\pi\sqrt{\sigma/\rho g}$, c'est la force de pesanteur qui n'est pas essentielle. Les ondes s'appellent alors *ondes capillaires.* Leur vitesse de propagation

$$c = \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}}. \tag{110.9}$$

L'observation des ondes capillaires constitue un moyen commode de mesure de la tension superficielle des liquides. A l'aide d'une tige immergée on excite à la surface du liquide des ondes capillaires circulaires et on mesure la fréquence d'oscillations $\nu = c/\lambda$ et la longueur d'onde λ. On calcule la tension superficielle par la formule

$$\sigma = \frac{\rho\lambda^3\nu^2}{2\pi}. \tag{110.10}$$

4. En complément à ce paragraphe démontrons encore les corollaires des équations d'hydrodynamique, que nous avons utilisées ci-dessus. Tout d'abord nous nous sommes fondés sur la conservation de la masse du liquide. Si le liquide est incompressible, la loi de conservation de la masse s'écrit dans notre cas

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_z}{\partial z}=0 \tag{110.11}$$

(équation de continuité). Deuxièmement, nous avons utilisé l'équation d'Euler pour les petites oscillations de liquide

$$\rho\frac{\partial v}{\partial t}=-\operatorname{grad} P. \tag{110.12}$$

Dans ces équations on considère que la vitesse v est une fonction du temps et des coordonnées du point de l'espace auquel se rapporte la vitesse. Dans l'équation exacte d'Euler on devrait trouver dans le premier membre de (110.12) l'accélération dv/dt de la particule au lieu de la dérivée partielle $\partial v/\partial t$. La présence de cette dérivée partielle sert à caractériser la variation dans le temps de la vitesse des différentes particules passant par un même point de l'espace. Or pour calculer l'accélération on devrait comparer les vitesses d'une seule et même particule à différents instants (donc en différents points de l'espace). Mais si les oscillations sont petites, on peut négliger cette distinction et écrire l'équation d'Euler sous sa forme simplifiée (110.12). En l'écrivant en termes des coordonnées on obtient

$$\rho\frac{\partial v_x}{\partial t}=-\frac{\partial P}{\partial x},\quad \rho\frac{\partial v_z}{\partial t}=-\frac{\partial P}{\partial z}.$$

En dérivant la première équation par rapport à z et la seconde par rapport à x, nous éliminons P:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial v_x}{\partial z}-\frac{\partial v_z}{\partial x}\right)=0. \tag{110.13}$$

Supposons maintenant que dans le liquide se propage une onde sinusoïdale:

$$v_x=v_{0x}(z)\cos(\omega t-kx),$$
$$v_z=v_{0z}(z)\sin(\omega t-kx+\delta),$$

où ω, k, δ sont des constantes. En dérivant et en portant les expressions obtenues dans (110.11) on obtient

$$kv_{0x}(z)\sin(\omega t-kx)+\frac{dv_{0z}}{dz}\sin(\omega t-kx+\delta)=0.$$

Cette relation doit être vérifiée à tout instant, ce qui implique que $\delta=0$ et que

$$kv_{0x}(z)+\frac{dv_{0z}}{dz}=0.$$

Il est inutile de considérer l'autre alternative $\delta=\pi$ puisqu'elle se ramène à la précédente en inversant le signe de v_{0z}. En procédant de façon analogue on tire de (110.13)

$$kv_{0z}(z)+\frac{dv_{0x}}{dz}=0.$$

En comparant ces deux équations on trouve

$$v_{0x}\,dv_{0x}=v_{0z}\,dv_{0z}.$$

Il en découle $v_{0x}^2 = v_{0z}^2 +$ const. La constante d'intégration y est égale à zéro puisqu'au fond du verre contenant le liquide la vitesse est nulle. Ainsi $v_{0x} = v_{0z} = C(z)$, et par suite

$$v_x = C(z)\cos(\omega t - kx), \quad v_z = C(z)\sin(\omega t - kx).$$

En intégrant par rapport au temps on trouve

$$x - x_0 = \frac{C(z)}{\omega}\sin(\omega t - kx), \quad z - z_0 = -\frac{C(z)}{\omega}\cos(\omega t - kx).$$

Ces résultats montrent que la trajectoire des particules est un cercle de rayon $r = \frac{C(z)}{\omega}$.

CHAPITRE X

ÉQUILIBRE ET TRANSFORMATIONS DE PHASE

§ 111. Phases et transformations de phase

1. *On appelle phase toute partie macroscopique physiquement homogène d'une substance qui, étant séparée des autres parties du système par des frontières de séparation, peut être extraite du système par un procédé mécanique.*

Considérons, par exemple, un récipient fermé contenant une certaine masse d'eau surmontée d'un mélange d'air et de vapeur d'eau. Ce système est *diphasé*. Il se compose de deux phases: une phase *liquide* (eau) et une phase *gazeuse* (mélange d'air et de vapeur d'eau). S'il n'y avait pas d'air, le système contiendrait tout de même deux phases: une phase liquide (eau) et une phase gazeuse (vapeur d'eau). Introduisons dans l'eau des morceaux de glace. Le système devient *triphasé* et comporte maintenant trois phases: une phase *solide* (glace), une phase *liquide* (eau) et une phase *gazeuse* (air + vapeur d'eau). Ajoutons à l'eau de l'alcool. Le nombre de phases ne varie pas; l'alcool étant miscible à l'eau, on obtient un mélange physiquement homogène. Mais si on ajoute à l'eau du mercure, ce dernier ne se mélange pas à l'eau et le système comporte alors *deux phases liquides*: mercure et eau. Mais il n'y a toujours qu'une seule phase gazeuse constituée par un mélange d'air, de vapeur d'eau et de vapeur de mercure. Si on introduit dans l'eau contenant de la glace des morceaux de sel de cuisine on obtient un système à *deux phases solides*: glace et sel de cuisine solide. Lorsqu'on évalue le nombre de phases, il n'importe nullement qu'une phase donnée se présente d'un seul bloc ou sous forme de plusieurs parties distinctes. Ainsi les gouttelettes de brouillard en suspension dans l'air forment avec ce dernier un système à deux phases: une phase liquide (eau) et une phase gazeuse (mélange d'air et de vapeur d'eau). *Un système peut comporter plusieurs phases solides ou liquides, mais il ne peut comporter qu'une seule phase gazeuse, puisque tous les gaz sont miscibles.*

2. La principale question de la théorie des phases est la mise en évidence des conditions dans lesquelles un système comportant deux ou plusieurs phases est à l'*état d'équilibre*. Cet état d'équilibre inclut l'*équilibre mécanique* et l'*équilibre thermique*. L'équilibre thermique implique que toutes les phases du système se trouvent à la même température. La condition nécessaire à l'équilibre mécanique est

l'égalité des pressions de part et d'autre des frontières de séparation des phases adjacentes. Cette dernière condition n'est d'ailleurs vérifiée que si les frontières sont planes. Si les frontières sont incurvées, cette condition est mise en défaut par l'action des forces de tension superficielle. Ainsi, dans les conditions d'équilibre, il existe sur la surface de séparation d'un liquide et de sa vapeur une différence de pression $P_2 - P_1 = \sigma K$, où $K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ est la courbure moyenne de la surface de séparation (cf. § 109). Nous commencerons par négliger la courbure des surfaces de séparation des phases, ce qui revient à admettre qu'elles sont planes ou de faible courbure. Par la suite nous tiendrons compte de la courbure.

L'égalité des pressions et des températures ne signifie pas encore que le système se trouve dans un état d'équilibre, car les phases adjacentes peuvent se transformer les unes dans les autres. Ces transformations sont appelées *transformations de phase*. Lors des transformations de phase certaines phases croissent, les autres diminuent et peuvent même disparaître complètement. Le système se trouve dans un état d'équilibre lorsque les masses de toutes les phases restent constantes. Par conséquent il existe encore une condition d'équilibre — *l'absence de transformations mutuelles des phases en présence*. C'est une condition essentielle de la théorie de l'équilibre des phases et des transformations de phase.

3. En qualité d'exemples de transformations de phase on peut citer les changements de l'*état d'agrégation de la substance*. On désigne par états d'agrégation les états solide, liquide et gazeux des substances. Les états solide et liquide sont dits *états condensés*. La *vaporisation* d'une substance désigne dans le sens général du terme le passage de l'état condensé à l'état gazeux. La transformation inverse est la *condensation*. Dans un sens restreint la vaporisation signifie le passage de l'état liquide à l'état gazeux. Le passage direct de l'état solide à l'état gazeux s'appelle *sublimation*. Le passage de l'état solide à l'état liquide est la *fusion*, et la transformation inverse de l'état liquide à l'état solide est la *solidification* ou encore la *cristallisation*.

Un exemple bien connu de sublimation est la transformation de la glace en vapeur (par temps de gel le linge humide devient sec). Donnons un autre exemple. Plaçons des cristaux d'iode dans un ballon de verre et chauffons sur un bec Bunsen. Les cristaux d'iode ne fondent pas mais on voit apparaître dans le ballon des vapeurs violettes d'iode, résultant de sa sublimation. Au refroidissement les vapeurs d'iode au contact des parois froides du ballon cristallisent et se déposent sous forme de petits cristaux.

L'état solide des substances peut se réaliser sous forme de différentes *variétés cristallines*. C'est le phénomène de *polymorphisme*. Par exemple le carbone solide peut exister sous forme de graphite

ou de diamant, qui se distinguent l'un de l'autre par la structure cristallographique. Il existe plusieurs variétés de glace qui est de l'eau solidifiée. Il existe quatre variétés allotropiques du fer solide (fer α, β, γ et δ). Certains liquides peuvent se présenter également sous plusieurs variétés (cristaux liquides, hélium liquide I et II). Lorsque la température et la pression varient, les variétés allotropiques se transforment les unes dans les autres. Ces transformations sont aussi des transformations de phase. La transformation d'une variété cristalline d'une substance en une autre s'appelle *transformation polymorphique.*

Donnons quelques exemples de transformations polymorphiques. Prenons un tube à essai contenant de l'iodure mercurique (HgI_2). A la température ordinaire c'est une poudre de couleur rouge. Lorsqu'on le porte à 126 °C, il se transforme en petits cristaux de couleur jaune. Au refroidissement il se produit la transformation inverse. A 253 °C la variété jaune fond en se transformant en un liquide de couleur brun rougeâtre.

Un autre exemple est la transformation du fer α en fer γ. Tendons en position horizontale un fil de fer dont une extrémité est fixe et l'autre, après passage sur une poulie, supporte un poids suffisant pour que le fil soit bien tendu. Une aiguille fixée à la poulie permet de déceler les allongements ou les rétrécissements du fil de fer. En faisant passer un courant électrique à travers le fil, on le porte au rouge. A une certaine température le fer α se transforme en fer γ. Cette transformation est plus difficile à déceler que la transformation inverse. Lorsque le fil incandescent se refroidit, il raccourcit, puis à un certain moment il s'allonge brusquement. C'est l'instant où le fer γ se transforme de nouveau en fer α et où la brillance du fil augmente, ce qui est dû au dégagement de chaleur accompagnant la transformation.

4. Considérons un autre exemple simple de transformations de phase — la vaporisation et la condensation. Cet exemple permet de bien mettre en évidence la signification de l'équilibre entre phases. Soit un ballon fermé contenant une certaine masse de liquide au-dessus duquel se trouve sa vapeur. Le volume du ballon est constant et on maintient constante la température. Les molécules de la substance sont constamment en mouvement et traversent tout le temps la surface de séparation entre le liquide et la vapeur. Ces deux phases échangent constamment des molécules. Si le nombre des molécules passant du liquide à la phase vapeur est plus grand que celui qui passe en sens inverse, la quantité de liquide diminuera, ce qui correspond à la transformation de vaporisation. On dit alors que la vapeur se trouvant au-dessus du liquide *n'est pas saturée* ou encore qu'elle est *surchauffée*. Si au contraire un nombre plus grand de molécules passent du gaz au liquide qu'en sens contraire, la vapeur se condense à l'état de liquide. Dans ce dernier cas on dit que la vapeur est *sursaturée*. Si enfin le nombre de molécules allant dans un sens est égal au nombre de molécules allant en sens inverse, on se trouve en présence d'un état d'*équilibre dynamique* ou *statistique*, caractérisé par ce qu'en moyenne les quantités de substance se trouvant dans

chacune des phases restent constantes. C'est l'état d'équilibre de phase. D'une manière générale *l'équilibre entre deux phases quelconques 1 et 2 n'est pas un état statique dans lequel toute transformation de phase a cessé, mais un état caractérisé par l'égalité des vitesses moyennes de deux transformations inverses: la transformation de la phase 1 en phase 2 et la transformation inverse de la phase 2 en phase 1.* A l'équilibre ces transformations inverses se compensent mutuellement, conformément au principe de la balance détaillée. C'est pour cela que les quantités de substance de chaque phase restent en moyenne constantes.

§ 112. Condition de l'équilibre entre les phases d'une substance chimiquement homogène

1. Dans ce chapitre nous ne considérerons que les transformations de phase des *substances chimiquement homogènes*. Les transformations de phase des solutions et des mélanges seront examinées au chapitre suivant. On peut déduire la condition d'équilibre des phases des théorèmes de la thermodynamique. Nous avons indiqué plus haut qu'à l'équilibre les températures et les pressions de toutes les phases du système sont les mêmes. Si ces paramètres sont maintenus constants, le potentiel thermodynamique du système ne peut que décroître (cf. § 50). A l'équilibre le potentiel thermodynamique prend sa valeur minimale. Cette proposition nous servira de base pour établir la condition d'équilibre entre les phases du système.

Soit un système constitué par deux phases 1 et 2 pouvant se transformer l'une dans l'autre. Soient m_1 la masse de la première phase et m_2 celle de la seconde. Notons φ_1 et φ_2 les *potentiels thermodynamiques massiques* de la substance de ces deux phases. Le potentiel thermodynamique du système tout entier est $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$.

Si nous posons que la température et la pression sont maintenues constantes, les quantités φ_1 et φ_2 ne varieront pas lors des transformations de phase puisqu'elles ne dépendent que de la température et de la pression. Il est évident que la masse totale de substance $m = m_1 + m_2$ doit rester constante, mais les masses m_1 et m_2 peuvent varier. Ces variations de masses de substance ne peuvent s'effectuer que dans le sens qui assure au potentiel thermodynamique Φ la plus petite valeur compatible avec les conditions données. Dans le cas où $\varphi_1 > \varphi_2$ toute transformation de la phase 1 en phase 2 donne lieu à une diminution de Φ. C'est donc cette transformation qui se produira jusqu'à ce que la totalité de la phase 1 soit transformée en phase 2 qui est la phase stable. Le système ne comportera alors qu'une seule phase et son potentiel thermodynamique prendra sa valeur minimale $m\varphi_2$. Si par contre $\varphi_1 < \varphi_2$, c'est la phase 2 qui finalement sera toute entière transformée en phase 1. Les phases

ne seront en équilibre que si

$$\varphi_1 (P, T) = \varphi_2 (P, T). \qquad (112.1)$$

La condition d'équilibre des phases correspond ainsi à l'égalité de leurs potentiels thermodynamiques massiques.

L'énergie interne U et l'entropie S de tout corps ne sont définies qu'à des constantes additives près. Par suite le potentiel thermody-

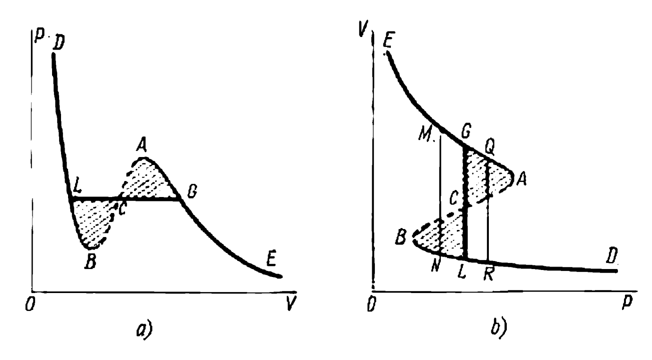


Fig. 133

namique $\Phi = U - TS + PV$ et sa valeur massique $\varphi (P, T)$ ne sont connus qu'à une fonction linéaire de la température près. L'ambiguïté qui en résulte doit être exclue de la condition (112.1). Pour ce faire, il suffit d'adopter la convention suivant laquelle les potentiels thermodynamiques massiques $\varphi_1 (P, T)$ et $\varphi_2 (P, T)$ seront définis par intégration de l'expression $d\varphi = -s\,dT + v\,dP$ rapportée à un *même état initial*. La condition (112.1) exprime que *la valeur du potentiel thermodynamique massique doit rester constante quelles que soient les transformations de phase se produisant dans le système*. Ainsi, *lors des changements d'état d'une substance, le potentiel thermodynamique massique de celle-ci varie toujours de façon continue.* De ce point de vue le potentiel thermodynamique massique diffère des autres grandeurs physiques : volume massique, entropie et capacité calorifique massiques, perméabilité électrique et magnétique, conductibilité électrique, etc., qui lors des transformations de phase varient par saut.

2. Appliquons la condition (112.1) aux transformations du liquide en vapeur et de la vapeur en liquide. Considérons une isotherme de la substance vérifiant l'équation de Van der Waals à une température inférieure à la température critique (fig. 133, *a*). Les branches *EG* et *LD* en traits gras représentent les états stables de la substance : l'état gazeux et l'état liquide. Le segment *GA* de l'isotherme correspond à la vapeur sursaturée et le segment *LB* au liquide surchauffé. Ces segments sont représentés en traits fins continus. La branche

ACB représentée en pointillé correspond aux états *absolument instables* de la substance. Le segment horizontal *LCG* en trait gras représente l'isotherme d'une substance à l'état biphasé. Les positions de ces différentes parties de l'isotherme ont été définies au § 101. On peut les définir plus complètement à l'aide de (112.1). Lorsque le point représentatif de l'état de la substance se déplace le long de l'isotherme, la température étant constante ($dT = 0$), la variation du potentiel thermodynamique massique peut s'écrire sous la forme:

$$d\varphi = v\,dP, \quad \varphi = \int v\,dP. \tag{112.2}$$

Comme c'est la pression *P* qui est maintenant la variable indépendante, il est opportun de faire tourner les axes de coordonnées de manière à rendre horizontal l'axe des pressions et vertical l'axe des volumes (fig. 133, *b*). Etudions la variation de la fonction $\varphi(P, T)$ correspondant au déplacement du point figuratif le long de l'isotherme théorique *EACBD* (fig. 133, *a*). Sur la branche *EA* la différentielle dP est positive et par suite le potentiel φ va croissant. Sur la branche *ACB*, dP change de signe et φ commence à décroître. Lors de la variation ultérieure de l'état de la substance le long de l'isotherme *BD*, le potentiel φ reprend sa croissance monotone. Le potentiel φ reprendra les mêmes valeurs qu'il avait eues le long de la branche *AE*. Il en résulte qu'il existe une isobare *GL* telle qu'en ses points *L* et *G* le potentiel φ a même valeur $\varphi_G = \varphi_L$. Par conséquent $\int\limits_{GACBL} v\,dP = 0$ ou

$$\int\limits_{GAC} v\,dP = \int\limits_{LBC} v\,dP.$$

Cela signifie que les aires *GACG* et *CBLC* (hachurées sur la figure 133) sont identiques. Menons les isobares *MN* et *QR* se trouvant l'une à gauche et l'autre à droite de l'isobare *GL*. On a alors

$$\varphi_M = \varphi_G - \int\limits_{P_M}^{P_G} v_v\,dP, \quad \varphi_N = \varphi_L - \int\limits_{P_N}^{P_L} v_l\,dP,$$

où v_v est le volume massique de la vapeur et v_l celui du liquide. Comme $\varphi_G = \varphi_L$, $v_v > v_l$ et comme les limites d'intégration sont les mêmes, on a $\varphi_M < \varphi_N$. On démontre de même que $\varphi_R < \varphi_G$.

Ainsi le potentiel thermodynamique massique du gaz est plus petit le long de la branche *EG* de l'isotherme que le potentiel thermodynamique massique correspondant du liquide le long de la branche *BL*. Par conséquent la substance peut exister à température et à pression données dans deux états *M* et *N*, mais c'est l'état gazeux *M*

qui est l'état le plus stable. C'est donc l'état gazeux qui se réalisera dans la pratique. Sur la branche LD c'est le potentiel thermodynamique massique du liquide qui est plus petit que celui que présente le gaz sur la branche GA de l'isotherme. Des deux états R et Q caractérisés par les mêmes température et pression, c'est l'état liquide R qui est plus stable que l'état gazeux Q. Lorsqu'un liquide et un gaz se trouvant dans ces états sont en contact l'un de l'autre, le gaz se condense tout entier en liquide. Aux points G et L les potentiels thermodynamiques massiques du gaz et du liquide sont égaux; les deux états sont par conséquent également stables. Le gaz à l'état G et le liquide à l'état L sont en équilibre de phase. Le gaz est alors constitué par la vapeur saturée du liquide.

Nous avons retrouvé ainsi la règle de Maxwell que nous avons déduite directement de l'égalité de Clausius au § 101. Or la nouvelle approche permet non seulement de repérer la position de l'isobare d'équilibre LG, mais d'expliquer encore pourquoi les transformations de phase se produisent aux points L et G. Avec cette nouvelle approche on est en mesure de trouver la position de l'isobare d'équilibre LG dans le cas où l'isotherme ne comporterait que deux branches isolées DB et AE non reliées entre elles par la courbe intermédiaire ACB (cf. fig. 99). Il est clair que dans ce cas la règle de Maxwell cesse d'être valable et l'isobare d'équilibre LG doit être définie à partir de la condition $\varphi_L = \varphi_G$. Les considérations développées ci-dessus ne permettent cependant pas d'interpréter l'éventualité de l'existence d'états métastables (vapeur sursaturée et liquide surchauffé) caractérisée par les segments GA et LB de l'isotherme. Cette question sera traitée en détail au § 119.

PROBLÈMES

1. Un vase clos à parois épaisses renferme un morceau de glace au-dessus duquel se trouve de la vapeur d'eau saturée. On peut introduire dans le vase de l'air sous haute pression. De quelle valeur doit être augmentée la pression de l'air contenu dans le vase pour que la pression de la vapeur saturée augmente de 1 %, la température étant maintenue constante ($T = 250$ K)? Volume massique de la glace $v_{gl} = 1{,}1\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

Solution. Un accroissement isotherme de la pression extérieure de ΔP entraîne un accroissement du potentiel thermodynamique massique de la glace de $\Delta\varphi_{gl} = v_{gl}\,\Delta P$ (en négligeant la compressibilité de la glace). Pour que l'équilibre ne soit pas rompu, il faut que le potentiel thermodynamique massique de la vapeur augmente d'autant. Pour la vapeur $\Delta\varphi_V = v_V\,\Delta P_V = \frac{RT}{\mu}\frac{\Delta P_V}{P_V}$.

En égalant les deux expressions on trouve

$$\Delta P = \frac{RT}{\mu v_{gl}}\,\frac{\Delta P_V}{P_V} = 10{,}5\ \text{atm}.$$

2. Un cylindre muni d'un piston contient de l'eau au-dessus de laquelle se trouve un mélange gazeux d'air et de vapeur d'eau saturée. La pression initiale

sur le piston est égale à 1 atm. On augmente du double la pression sur le piston. De combien de pour cent variera la pression de la vapeur d'eau saturée contenue dans le cylindre si la température est maintenue constante ($T = 300$ K)?

Réponse. $\frac{\Delta P_v}{P_v} = \frac{\mu v_l}{RT} \Delta P = 0{,}08\ \%$.

§ 113. Equation de Clapeyron-Clausius. Vaporisation et condensation. Fusion et cristallisation

1. Examinons les conséquences que l'on peut tirer de l'équation (112.1) exprimant la condition d'équilibre des phases. Pour être concret nous allons considérer les transformations de vaporisation et de condensation. Les résultats que nous tirerons de cette étude seront directement applicables à toutes les autres transformations de phase. Représentons l'état de la substance par un point figuratif dans le plan TP (fig. 134). Tout point de ce plan représente un état homogène (monophasé) de la substance — l'état liquide ou l'état gazeux. Seuls les points appartenant à la ligne DK correspondant à l'équation (112.1) font exception. Le long de DK les potentiels thermodynamiques massiques du liquide et de la vapeur sont égaux et ces phases coexistent en équilibre. Chaque point de la courbe DK représente ou un liquide ou une vapeur, ou enfin un mélange de ces phases en toute proportion. En résolvant l'équation (112.1) par rapport à P, l'équation de la courbe DK s'écrit

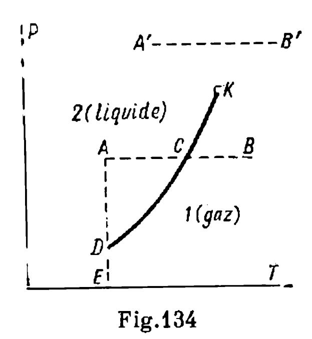


Fig.134

$$P = P(T).$$

Cette équation exprime la dépendance de la pression de vapeur saturée avec la température. La courbe DK s'appelle *courbe d'équilibre entre un liquide et sa vapeur saturée* ou encore *courbe de vaporisation.*

2. Coupons la courbe de vaporisation par une droite horizontale, i.e. par l'isobare AB. Supposons que la pression sur l'isobare AB soit inférieure à la pression critique. Au point A la substance est liquide. En effet en ce point la pression $P = EA$ est plus grande que la pression de vapeur saturée $P = ED$ à la même température. La vapeur ne peut pas exister sous cette pression et doit se condenser en liquide. Si on chauffe le liquide sous pression constante, le point figuratif se déplace à droite. Au point d'intersection C de l'isobare AB avec la courbe de vaporisation DK, commence la vaporisation du liquide. Pendant toute la durée de la vaporisation la tempéra-

ture du liquide et de sa vapeur saturée reste constante. Ce n'est que lorsque tout le liquide se sera vaporisé que le point figuratif pourra se déplacer lors de l'échauffement ultérieur le long du segment CB de l'isobare, ce qui correspond à un échauffement de la vapeur sous pression constante. Par conséquent tous les points se trouvant à gauche de la courbe de vaporisation DK représentent l'état liquide de la substance, et tous les points se trouvant à droite de cette même courbe, représentent l'état gazeux de la substance. Supposons maintenant que la pression de l'isobare est plus grande que la pression critique, i.e. l'isobare $A'B'$ passe au-dessus du point critique K. Si on chauffe ou si on refroidit la substance à pression constante, aucune transformation du liquide en vapeur ou de la vapeur en liquide ne pourra avoir lieu. On en conclut que la courbe de vaporisation DK doit s'arrêter au point critique K. Pour s'en rendre compte il suffit de tracer des droites verticales, i.e. des isothermes. Si l'isotherme coupe la courbe DK, la transformation isotherme correspondante donne lieu à une transformation du liquide en vapeur ou vice versa. Dans ce cas la température est inférieure à la température critique. Si la température est plus grande que la température critique, l'isotherme ne peut pas couper la courbe de vaporisation et celle-ci doit donc s'arrêter en un autre point qui est le point critique K ; l'isotherme considérée passe nécessairement à droite du point K.

Le fait que la courbe de vaporisation s'arrête au point critique implique la continuité des états liquide et gazeux des substances. En effet, partant d'un point arbitraire A, on peut passer en un point final B en coupant la courbe de vaporisation, ce qui provoquera une transformation de phase. Mais on peut arriver au même état final en contournant le point critique K et sans traverser la courbe de vaporisation DK. Cette transition de l'état initial à l'état final ne s'accompagnera d'aucune transformation de phase. La substance reste alors tout le temps homogène et ses propriétés varient de façon continue.

3. Déterminons la pente de la courbe de vaporisation. Calculons pour cela la dérivée de la pression de vapeur saturée par rapport à la température dP/dT. Lorsqu'on se déplace le long de la courbe de vaporisation (112.1) $d\varphi_1 = d\varphi_2$. Comme $d\varphi = -s dT + v dP$, cette relation se laisse écrire sous la forme

$$v_1\, dP - s_1\, dT = v_2\, dP - s_2\, dT,$$

ou

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \tag{113.1}$$

où s_1, v_1; s_2, v_2 sont les entropies et les volumes massiques de la vapeur et du liquide respectivement. En général les transformations de phase donnent lieu à des variations par saut de l'entropie. Cela signifie que ces transformations s'accompagnent d'un dégagement

ou d'une absorption de chaleur. Par exemple, lorsque l'unité de masse d'une substance passe de l'état gazeux *1* à l'état liquide *2*, il se dégage une quantité de chaleur

$$q = T\,(s_1 - s_2).$$

La même quantité de chaleur sera absorbée lors de la transformation inverse. On suppose que la transformation s'effectue à température constante de façon quasi statique, donc sous pression constante. La chaleur q s'appelle *chaleur de vaporisation massique*. Dans le cas général on l'appelle *chaleur massique de transformation de phase*. Ce peut être la *chaleur de fusion, de sublimation*, etc. La signification de ces termes est évidente. En introduisant la chaleur de vaporisation q dans l'équation (113.1), on obtient

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T\,(v_1 - v_2)}. \qquad (113.2)$$

Cette relation importante est l'*équation de Clapeyron-Clausius*.

En se plaçant au point de vue de la théorie moléculaire, il est facile de comprendre pourquoi il faut fournir de la chaleur pour vaporiser un liquide. Les vitesses de molécules du liquide sont distribuées conformément à la loi de Maxwell. Seules les molécules les plus rapides peuvent s'échapper du liquide dans l'espace ambiant, puisqu'elles sont les seules à pouvoir surmonter les forces d'attraction s'exerçant à la surface du liquide. En traversant la couche superficielle du liquide, les molécules perdent une partie de leurs vitesses de sorte que la température de la vapeur devient égale à la température du liquide (cf. § 77, pt. 7). Comme le liquide perd ses molécules rapides, il se refroidit et pour maintenir constante sa température on doit lui fournir de la chaleur. On peut évidemment s'attendre à ce que les autres transformations de phase s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, quoique le mécanisme de l'effet y soit moins simple que dans le cas de la vaporisation.

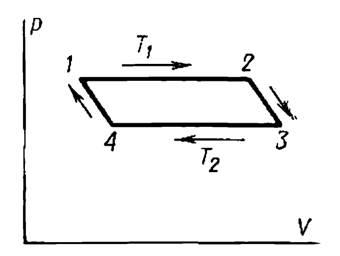


Fig. 135

4. Il est facile d'établir l'équation de Clapeyron-Clausius par la méthode des cycles. Réalisons un cycle de Carnot avec un système biphasé composé du liquide et de sa vapeur saturée. Comme la pression de la vapeur saturée ne dépend que de la température, l'isotherme T = const de ce système est en même temps son isobare P = const. Sur le diagramme VP les isothermes sont représentées par des droites horizontales. Notons *1* le point figuratif de l'état initial du système à deux phases (fig. 135). Mettons le système en contact avec une source chaude pour lui fournir de la chaleur de façon quasi statique. Le

liquide commencera à se vaporiser et le système fournira du travail, fera monter par exemple un piston chargé. Lorsque l'unité de masse du liquide aura été vaporisée, éloignons la source chaude, plaçons le système dans des conditions adiabatiques et provoquons sa détente suivant la courbe adiabatique infiniment courte *23* jusqu'à ce que la température du système devienne égale à la température T_2 de la source froide. Comme source froide nous prendrons un réservoir de chaleur dont la température T_2 diffère infiniment peu de la température T_1 de la source chaude. Partant de l'état *3*, faisons revenir le système à l'état initial *1* suivant l'isotherme *34* et l'adiabatique *41*. Le système aura parcouru ainsi un cycle de Carnot infinitésimal. La quantité de chaleur que le système a reçu de la source chaude est $Q_1 = q$. En parcourant l'isotherme *12* le système a fourni le travail positif $A_1 = P(T_1)(v_1 - v_2)$ puisque son volume s'est accru de $v_1 - v_2$; sur l'isotherme *34* le système a fourni le travail négatif $A_2 = -P(T_2)(v_1 - v_2)$. On peut négliger le travail produit le long des adiabatiques *23* et *41*, car c'est une quantité d'un ordre de petitesse supérieur. Le travail total est

$$A = A_1 + A_2 = (v_1 - v_2)[P(T_1) - P(T_2)] = \frac{dP}{dT}(v_1 - v_2)(T_1 - T_2).$$

En vertu du théorème de Carnot

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

En y portant les expressions de A et de Q_1 et en remplaçant T_1 par T, on retrouve l'équation (113.2).

5. La démonstration de l'équation de Clapeyron-Clausius montre qu'elle est valable non seulement pour la vaporisation, mais aussi pour toutes les autres transformations de phase s'accompagnant d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, par exemple la fusion, la sublimation, etc. Dans le cas de la fusion on écrira

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{23}}{T(v_2 - v_3)}, \qquad (113.3)$$

où q_{23} est la chaleur de fusion massique, v_2 et v_3 sont les volumes massiques des phases liquide et solide, T est la température de fusion sous pression P. La quantité q_{23} est essentiellement positive. Par suite si $v_2 > v_3$ on a $dP/dT > 0$. Cela signifie que la température de fusion augmente avec la pression. Dans le cas où $v_2 < v_3$, on a $dP/dT < 0$, i.e. la température de fusion diminue lorsque la pression augmente. Ce dernier cas est celui de l'eau. A 0 °C la différence des volumes massiques de la glace et de l'eau est égale à

$$v_3 - v_2 = 9{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{cm}^3/\text{g}.$$

La chaleur de fusion de la glace est

$$q = 80 \text{ cal/g} = 3{,}35\cdot 10^9 \text{ erg/g}.$$

Avec ces données on trouve

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{3{,}35\cdot 10^9}{273\cdot 9{,}1\cdot 10^{-2}} = -1{,}35\cdot 10^8 \text{ dynes/(cm}^2\cdot\text{K)} = 134 \text{ atm/K}.$$

Ce résultat montre qu'en augmentant la pression de une atmosphère, la température de fusion de la glace s'abaisse d'environ 0,0075 degré. Dewar trouva expérimentalement 0,0072 K/atm, ce qui est en bon accord avec le calcul.

Si on fait passer sur un bloc de glace reposant sur des supports fixes un fil de fer supportant un poids pesant, la glace fond sous la boucle. L'eau liquide est expulsée de dessous la boucle de fer et se solidifie au-dessus de celle-ci. Le fil traverse le bloc de glace sans le tronçonner.

PROBLÈMES

1. Un vase fermé contient une mole d'eau (18 g) à 0 °C. Quelle quantité de chaleur Q faut-il fournir au système pour porter sa température à 100 °C, sachant que le volume du vase est tel que toute l'eau puisse se transformer en vapeur saturée? A 100 °C et sous pression normale la chaleur de vaporisation de l'eau $q = 539$ cal·g^{-1}. On négligera la tension de la vapeur saturée à 0 °C, la capacité calorifique des parois du vase, ainsi que le volume d'eau par rapport au volume de la vapeur saturée.

S o l u t i o n. Puisque le volume du système ne change pas, celui-ci ne produit aucun travail. La chaleur Q est donc égale à la variation de l'énergie interne du système et ne dépend pas du chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final. Réalisons ce passage en deux étapes consécutives. 1) Plaçons entre l'eau et la vapeur une paroi rigide mobile (de capacité calorifique infiniment petite) et échauffons le système jusqu'à 100 °C. Négligeons le travail de dilatation du liquide. Comme le système tout entier, notons-le encore une fois, ne produit aucun travail, on doit lui fournir la quantité de chaleur $Q_1 = 18\cdot 100 = 1800$ cal. 2) En déplaçant la paroi, à température constante, transformons toute l'eau en vapeur saturée. Le travail de déplacement de la paroi sera égal à zéro puisque la pression est la même de part et d'autre de cette paroi. A cette étape on doit fournir au système la quantité de chaleur $Q_2 = U_v - U_l$, où U_v et U_l sont respectivement les énergies internes de la vapeur et du liquide à 100 °C. D'après le premier principe de la thermodynamique, $q_{mol} = U_v - U_l + A$, où $q_{mol} = 18q = 970$ cal·mole^{-1} est la chaleur molaire de vaporisation du liquide et A le travail fourni contre la pression extérieure constante ($A = PV_v \approx RT = 1{,}98\cdot 373 = 739$ cal·mole^{-1}). Ainsi $Q_2 = U_v - U_l = q_{mol} - A = 8970$ cal·mole^{-1} et $Q = Q_1 + Q_2 = 1800 + 8970 = 10\,770$ cal·mole^{-1}.

2. A 0 °C la tension de la vapeur d'eau au-dessus de la glace est égale à 4,58 mm Hg. La chaleur de fusion de la glace est égale à 0 °C à 80 cal·g^{-1}; à 0 °C la chaleur de vaporisation de l'eau est égale à 596 cal·g^{-1}. Calculer la tension de vapeur de la glace à $t = -1$ °C.

R é p o n s e. 4,20 mm Hg.

3. Dans le tableau ci-dessous on indique les pressions de la vapeur saturée de l'azote à trois températures. Partant de ces valeurs, calculer la chaleur de

t, °C	P, mm Hg
—195	833
—196	741
—197	657

vaporisation massique q de l'azote liquide à la température $t = -196$ °C. Poser que jusqu'à la température de condensation l'azote gazeux se comporte conformément à l'équation de Clapeyron. Négliger le volume massique de l'azote liquide par rapport à celui de l'azote gazeux.

Réponse. $q = \frac{RT^2}{\mu}\left(\frac{1}{P}\frac{dP}{dT}\right) = 50$ cal/g.

4. Un vase fermé d'une capacité de 5 l contient 1 kg d'eau à $T = 373$ K. L'espace au-dessus de l'eau est occupé par la vapeur saturée (l'air avait été préalablement évacué). Calculer de combien s'accroît la masse de la vapeur saturée (Δm) lorsqu'on élève la température de $\Delta T = 1$ K.

Réponse. En négligeant la variation du volume V de la vapeur résultant de son échauffement de ΔT, on trouve $\Delta m = \frac{\mu VP}{RT^2}\left(\frac{q\mu}{RT} - 1\right)\Delta T =$ $= 0{,}075$ g.

5. On place un morceau de glace dans une enceinte adiabatique à 0 °C et sous pression atmosphérique. Calculer la variation de la température de la glace résultant de sa compression adiabatique jusqu'à $P = 100$ atm. Quelle fraction $\Delta m/m$ de la glace s'en trouvera fondue? Volume massique de l'eau $v_e = 1$ cm$^3 \cdot$g^{-1}, volume massique de la glace $v_{gl} = 1{,}09$ cm$^3 \cdot$g^{-1}. Les capacités calorifiques de l'eau et de la glace sont liées par la relation $c_{gl} \approx 0{,}6 c_e$.

Réponse. $\Delta T \approx \frac{PT}{q}(v_e - v_{gl}) = -0{,}72$ °C, $\frac{\Delta m}{m} = -c_{gl}\frac{\Delta T}{q} = 0{,}0054$.

6. Trouver l'expression de la chaleur de vaporisation molaire d'un liquide à température constante T dans l'atmosphère de sa vapeur saturée en admettant que le liquide et sa vapeur se conforment à l'équation d'état de Van der Waals

Réponse. $q_{\text{mol}} = V_v\left(\frac{RT}{V_v - b} - \frac{2a}{V_v^2}\right) - V_l\left(\frac{RT}{V_l - b} - \frac{2a}{V_l^2}\right)$, où V_v et V_l sont les volumes molaires de la vapeur et du liquide.

7. Démontrer qu'au voisinage du zéro absolu la tangente à la courbe de fusion $P = P(T)$ sur le diagramme (P, T) est horizontale, ou plus exactement $\lim_{T\to\infty}\frac{dP}{dT} = 0$. Cette assertion n'est vérifiée que si les volumes massiques des phases solide et liquide sont différents. Il ne peut s'agir réellement que de l'hélium II qui est la seule substance pouvant subsister à l'état liquide jusqu'au zéro absolu (cf. fig. 139).

Solution. En vertu du théorème de Nernst $q = 0$. Le reste de la démonstration découle de l'équation (113.2).

§ 114. Variation de la pression d'une vapeur saturée avec la température

1. Connaissant les lois de variation en fonction de la température de la chaleur de vaporisation molaire q et des volumes massiques v_1 et v_2, on peut intégrer l'équation (113.2) et trouver la forme expli-

cite de la loi de variation de la pression de vapeur saturée en fonction de la température. En approximation très grossière, on peut poser que q ne dépend pas de la température et négliger le volume massique du liquide par rapport au volume massique de la vapeur. On peut poser encore que la vapeur vérifie l'équation d'état de Clapeyron $Pv = \frac{1}{\mu} RT$ (nous avons omis l'indice 1 auprès de v). Ces simplifications sont acceptables si l'intervalle de variation de la température n'est pas trop grand *). Dans cette approximation l'équation (113.2) s'écrit

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{Tv} = \frac{\mu q}{RT^2} P, \tag{114.1}$$

ou

$$\frac{dP}{P} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

En l'intégrant on obtient

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + C. \tag{114.2}$$

La constante d'intégration C se laisse déterminer si on connaît la pression de vapeur saturée P_0 à une température quelconque T_0. A cette température

$$\ln P_0 = -\frac{\mu q}{RT_0} + C.$$

En éliminant la constante C on obtient

$$P = P_0 e^{\frac{\mu q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}. \tag{114.3}$$

2. A pression atmosphérique normale la température d'ébullition de l'eau $T = 373$ K et sa chaleur de vaporisation $q = 539$ cal/(g·K). En substituant dans (114.1) $R = 1{,}9858$ cal/(K·mole) et $\mu = 18$, on obtient

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{18 \cdot 539}{1{,}986 \cdot 373^2} = 0{,}0352 \text{ K}^{-1}.$$

Il en résulte qu'en élevant la température de un degré, la pression de vapeur saturée de l'eau augmente de 0,0352 atm ou de 27 mm Hg.

Une partie de la chaleur de vaporisation q est utilisée pour accroître l'énergie interne du système et le restant pour fournir un travail extérieur A. Ce travail est évidemment égal à $A = P(v_1 - v_2)$ ou $A = Pv \approx \frac{1}{\mu} RT$ si on néglige le volume massique du liquide et si on assimile la vapeur à un gaz parfait. Le rapport du travail fourni A à la chaleur de vaporisation q est égal à

$$\frac{A}{q} = \frac{RT}{\mu q} = 0{,}076,$$

*) Au voisinage de la température critique ces approximations ne correspondent pas du tout à la réalité.

ce qui montre que seule une petite fraction de la chaleur de vaporisation sert à la production du travail extérieur.

3. On arrive à une formule plus exacte de la pression de vapeur saturée en tenant compte de la dépendance de la chaleur de vaporisation massique avec la température. Nous avons indiqué ci-dessus que la chaleur q est composée de deux parties : l'une correspond à la différence des énergies internes massiques de la vapeur et du liquide $u^v - u^l$, et l'autre au travail fourni contre la pression extérieure qui vaut $P(v^v - v^l)$. Ainsi

$$q = (u^v - u^l) + P(v^v - v^l). \qquad (114.4)$$

Négligeons le volume massique du liquide et admettons que la vapeur vérifie l'équation de Clapeyron. Nous obtenons dans cette approximation

$$q = (u^v - u^l) + \frac{RT}{\mu}.$$

En particulier, à une température fixée $T = T_1$

$$q_1 = q(T_1) = (u_1^v - u_1^l) + \frac{RT_1}{\mu}.$$

Puisque nous avons assimilé la vapeur à un gaz parfait, son énergie interne ne dépend que de la température ; par conséquent

$$u^v = u_1^v + \int_{T_1}^{T} c_v^v(T)\, dT.$$

En négligeant encore le travail de dilatation du liquide à l'échauffement

$$u^l = u_1^l + \int_{T_1}^{T} c^l(T)\, dT,$$

où c^l est la chaleur massique du liquide sous une pression égale à la pression de la vapeur saturée (pratiquement c'est sa valeur à pression constante). En admettant que dans l'intervalle de température (T_1, T) les quantités c_v^v et c^l sont constantes et en appliquant la relation de R. Mayer $c_v^v + R/\mu = c_P^v$, on a

$$q = q_1 + (c^l - c_P^v)\, T_1 - (c^l - c_P^v)\, T.$$

En portant cette valeur dans (113.2) et en négligeant le volume molaire v_2, on obtient

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_1 + (c^l - c_P^v)\, T_1}{RT^2}\, \mu - \frac{c^l - c_P^v}{RT}\, \mu,$$

et après intégration

$$\ln P = -\mu\, \frac{q_1 + (c^l - c_P^v)\, T_1}{RT} - \mu\, \frac{c^l - c_P^v}{R} \ln T + A.$$

Ainsi

$$\ln P = A - \frac{B}{T} - C \ln T, \qquad (114.5)$$

où A, B, C sont des constantes. Cette équation fut établie par Kirchhoff et on l utilise largement pour le dépouillement des résultats expérimentaux.

4. La mise en œuvre de considérations fondées sur la théorie cinétique et moléculaire permet d'arriver à une formule analogue à (114.5). Les molécules de vapeur possèdent une plus grande énergie potentielle que les molécules de liquide.

Notons b le travail qui doit être fourni contre les forces moléculaires pour faire passer une molécule de la région occupée par le liquide dans la région occupée par la vapeur. D'après la formule de Boltzmann

$$n = n_0 e^{-\frac{b}{kT}},$$

où n est la concentration des molécules de la vapeur et n_0 la concentration des molécules du liquide. Posons que b ne dépend pas de la température. (C'est à cette condition que la formule de Boltzmann est valable.) Négligeons en outre le travail de dilatation RT/μ par rapport à l'accroissement de l'énergie interne $u^{\mathrm{v}} - u^{\mathrm{l}}$. On a alors

$$b = \frac{u^{\mathrm{v}} - u^{\mathrm{l}}}{N} \mu = \frac{q\mu}{N},$$

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu q}{NkT}} = n_0 e^{-\frac{\mu q}{RT}}.$$

La pression de vapeur saturée est alors donnée par

$$P = nkT = n_0 kT e^{-\frac{\mu q}{RT}},$$

d'où

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + \ln T + \text{const.} \tag{114.6}$$

Le logarithme de T varie lentement avec la température. Si on le remplace par une constante la formule (114.6) se ramène à la formule (114.3).

PROBLÈMES

1. Un vase clos se trouvant à la température $t = 20$ °C renferme de l'air humide dont l'humidité relative est $f = 80$ %. De combien de degrés doit-on abaisser la température des parois du vase pour qu'elles se recouvrent de rosée? La chaleur de vaporisation massique de l'eau à 20 °C $q = 600$ cal/g. Assimiler la vapeur d'eau à un gaz parfait.

Solution. Pour une évaluation approchée on peut remplacer la dérivée $\frac{dP}{dT}$ figurant dans (114.1) par le rapport des accroissements finis, ce qui donne

$$\frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{RT_1^2}{\mu q P_1},$$

où P_1 et P_2 sont les pressions de la vapeur saturée aux températures T_1 et T_2. A la température T_1 et pour une humidité relative f la pression de la vapeur contenue dans l'air est égale à fP_1; par suite $P_2 = \frac{T_2}{T_1} fP_1$. En portant ces valeurs dans la formule ci-dessus nous obtenons

$$T_2 - T_1 = \frac{f-1}{\mu q - fRT_1} RT_1^2 = -3{,}3 \text{ K}$$

Pour trouver une solution plus précise on utilisera la formule (114.2) qui donne

$$\ln \frac{fT_2}{T_1} = \frac{\mu q}{RT_1 T_2}(T_2 - T_1).$$

En y substituant les valeurs numériques et en passant aux logarithmes décimaux, ramenons cette équation à la forme

$$T_2 - T_1 = 0{,}124 T_2 \lg \left(\frac{f T_2}{T_1} \right). \qquad \text{(A)}$$

Pour résoudre l'équation utilisons la méthode des approximations successives. A l'approximation d'ordre zéro on posera $T_2 = T_1$, ce qui nous donne la première approximation :

$$T_2 - T_1 = 0{,}124 T_1 \lg f = -3{,}52 \text{ K}.$$

Nous en tirons T_2; en le portant dans le second membre de l'équation (A) nous trouvons la deuxième approximation : $T_2 - T_1 = -3{,}66705$ K. En continuant de même nous trouvons en troisième approximation : $T_2 - T_1 = -3{,}67313$ K, et en quatrième approximation : $T_2 - T_1 = 3{,}67360$ K. A deux décimales près $T_2 - T_1 = -3{,}67$ K. Ayant remplacé la dérivée dP/dT par le rapport des accroissements finis, on a commis une erreur ~ 10 %.

2. Dans le tableau ci-dessous on indique les valeurs (en mm Hg) de la pression de vapeur saturée de l'eau et de la glace à trois températures. A l'aide de ces données calculer la chaleur de congélation massique de l'eau q_{23} à 0 °C.

	t, °C	P
Glace	—10 0	1,950 4,579
Eau	0 +10	4,579 9,209

Solution. En négligeant les différences entre les valeurs de q_{23}, q_{13} et q_{12} au point triple et au point $t = 0$ °C, $P = 1$ atm, nous pouvons écrire $q_{23} = q_{13} - q_{12}$, puis

$$q_{23} = \frac{RT_0}{\mu \Delta T} \left(T_1 \ln \frac{P_0}{P_{13}} - T_2 \ln \frac{P_{12}}{P_0} \right) \approx 81 \text{ cal/g}$$

($T_0 = 273$ K, $T_1 = 263$ K, $T_2 = 283$ K, P_0, P_{13}, P_{12} sont les pressions de vapeur saturée à ces températures; $\Delta T = T_0 - T_1 = T_2 - T_1$).

3. On a versé de l'eau dans une sphère métallique creuse à parois minces de rayon $r = 10$ cm, qui avait été préalablement évacuée. La pression de l'air en dehors de la sphère est égale à la pression atmosphérique. A quelle température maximale peut-on chauffer l'eau sans que les parois de la sphère éclatent, sachant que la tension limite de rupture des parois est $\sigma = 84$ N/cm ? La quantité d'eau contenue dans la sphère est telle qu'à cette température toute l'eau n'est pas vaporisée, mais qu'il en reste à l'état liquide; ce volume d'eau liquide est petit par rapport au volume de la vapeur.

Réponse. $\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{\mu q} \ln \left(1 + \frac{2\sigma}{P_0 r} \right)$, $T = 404$ K, $t = 131$ °C (T_0 est la température d'ébullition à la pression atmosphérique normale P_0).

4. Selon une des théories existantes, les geysers sont de grands réservoirs souterrains d'eau chauffée par la chaleur des profondeurs terrestres. Cette eau s'échappe à la surface de la Terre à travers d'étroits canaux qui à l'état « calme » sont entièrement remplis d'eau. En admettant que l'activité des geysers se manifeste lorsque l'eau commence à bouillir dans les réservoirs souterrains et

que les canaux de sortie sont alors remplis par de la vapeur d'eau qui en est éjectée, évaluer la quantité d'eau que perd le réservoir du geyser au cours d'une éruption. La profondeur du canal, i.e. la distance entre le réservoir souterrain et la surface de la Terre, est $h = 90$ m.

Réponse. $\frac{\Delta m}{m} \approx \frac{c\,(T_{10} - T_1)}{q} \approx 14\ \%$ (c est la chaleur massique de l'eau, T_1 et T_{10} sont les températures d'ébullition de l'eau respectivement sous une pression de 1 et de 10 atm).

§ 115. Capacité calorifique de la vapeur saturée

1. Supposons que de la vapeur saturée soit échauffée et que son volume augmente de telle manière qu'elle reste constamment saturée. Posons que pour élever sa température de dT on doit fournir à la vapeur une quantité de chaleur δQ. Le rapport $\delta Q/dT$ est appelé *capacité calorifique de la vapeur saturée.* Si la masse de la vapeur est égale à l'unité, ce rapport définit la *chaleur massique c* de la vapeur. Si on prend une mole de vapeur on définit la *chaleur molaire C.*

Afin que la vapeur reste saturée à l'échauffement, on doit la soumettre simultanément à la compression, car la densité de la vapeur saturée croît avec la température. Or la compression d'un gaz entraîne son échauffement. On doit envisager trois cas différents. 1) La quantité de chaleur dégagée à la compression est tellement grande que la vapeur cesse d'être saturée et devient surchauffée; pour la maintenir à un état de saturation, on doit évacuer une partie de la chaleur. La chaleur massique c est alors négative. 2) La quantité de chaleur dégagée à la compression ne peut suffire à empêcher la sursaturation de la vapeur comprimée sans apport de chaleur supplémentaire. Pour que la vapeur reste saturée on doit lui fournir de la chaleur et la chaleur massique c est alors positive. 3) La chaleur dégagée à la compression est juste suffisante pour maintenir la vapeur dans un état de saturation, sans apport ou évacuation de chaleur. Dans ce cas $c = 0$.

2. Calculons la chaleur massique d'une vapeur saturée. Appliqué à l'unité de masse de la vapeur, le premier principe de la thermodynamique peut s'écrire : $\delta Q = di^{\text{v}} - v\,dP$, où i^{v} est l'enthalpie massique et v le volume massique de la vapeur. Nous appliquerons cette équation à une transformation où la pression P ne reste pas constante. Si on assimile la vapeur à un gaz parfait, son enthalpie ne dépendra que de la température et pour toute transformation quasi statique $di^{\text{v}}/dT = c_P^{\text{v}}$. On obtient ainsi pour la chaleur massique de la vapeur saturée $c = c_P^{\text{v}} - v\,dP/dT$. Comme à l'échauffement la vapeur reste constamment saturée, la dérivée dP/dT est donnée par la formule (114.1); on obtient ainsi

$$c = c_P^{\text{v}} - \frac{q}{T}. \qquad (115.1)$$

Selon la théorie classique la chaleur molaire de la vapeur d'eau à pression constante est égale à 8 cal/(K·mole) et sa chaleur massique est $c_P^{\text{v}} = 8/18 = 0{,}444$ cal/(g·K). A $T = 373$ K la chaleur de vaporisation de l'eau est $q = 539$ cal/g. Avec ces données la formule (115.1) donne $c = -1$ cal/(g·K). La chaleur massique c est donc négative. Il s'ensuit que *lors d'une détente adiabatique la vapeur d'eau saturée se refroidit et devient ainsi sursaturée.*

3. La formule (115.1) a été établie en supposant que la vapeur se comportait comme un gaz parfait, i.e. vérifiait l'équation de Clapeyron. Etablissons maintenant une formule plus précise sans recourir à cette hypothèse. Nous continuerons cependant à négliger le volume massique du liquide, le considérant petit par rapport au volume massique de la vapeur. Pour l'unité de masse de la vapeur on écrira comme plus haut $\delta Q = di^{\text{v}} - v^{\text{v}}\,dP$, d'où

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{di^{\text{v}}}{dT} - v^{\text{v}}\frac{dP}{dT}.$$

Les dérivées di^{v}/dT et dP/dT doivent être calculées en supposant qu'à l'échauffement la vapeur reste toujours saturée. En tirant de (114.1) la valeur de dP/dT, on obtient

$$c = \frac{di^{\text{v}}}{dT} - \frac{q}{T}.$$

Pour calculer la dérivée $\frac{di^{\text{v}}}{dT}$ nous utiliserons la formule

$$q = u^{\text{v}} - u^{\text{l}} + P\,(v^{\text{v}} - v^{\text{l}}) = i^{\text{v}} - i^{\text{l}}.$$

Comme cette relation est appliquée à une transformation lors de laquelle la vapeur reste saturée, les grandeurs qui y figurent ne dépendent que de la température. En la dérivant par rapport à la température, on obtient

$$\frac{di^{\text{v}}}{dT} = \frac{dq}{dT} + \frac{di^{\text{l}}}{dT}.$$

Pour le liquide $di^{\text{l}} = c_P^{\text{l}}\,dT + v^{\text{l}}\,dP$; si on néglige le dernier terme $\frac{di^{\text{l}}}{dT} = c_P^{\text{l}}$ et par conséquent

$$\frac{di^{\text{v}}}{dT} = c_P^{\text{l}} + \frac{dq}{dT}.$$

En portant cette valeur dans l'expression pour c on trouve

$$c = c_P^{\text{l}} - \frac{q}{T} + \frac{dq}{dT}. \qquad (115.2)$$

Pour l'eau à $T = 373$ K

$$q = 539 \text{ cal/g}, \quad dq/dT = -0{,}64 \text{ cal/(g·K)}, \quad c_P^{\text{l}} = 1{,}01 \text{ cal/(g·K)}.$$

Avec ces valeurs $c = -1{,}07$ cal/(g·K); l'écart par rapport à la valeur que nous avons obtenue plus haut est de 7 %.

PROBLÈMES

1. Calculer la variation d'entropie d'un système composé d'eau et de vapeur saturée lorsqu'il se transforme tout entier en vapeur saturée. La température initiale du système est T_1 et sa température finale T_2, la masse initiale de la vapeur est m_1 et sa masse finale est m_2. On négligera la variation de la chaleur de vaporisation massique q de l'eau en fonction de la température. La vapeur sera assimilée à un gaz parfait.

Solution. Vaporisons le liquide de façon isotherme et quasi statique à la température T_1. La variation d'entropie dans cette transformation est

$$\Delta_1 S = \frac{q}{T_1}(m_2 - m_1).$$

Faisons varier de façon quasi statique la température de la vapeur qui doit rester tout le temps saturée. La quantité élémentaire de chaleur que l'on doit fournir à la vapeur pour réaliser cette transformation est

$$\delta Q = m_2 c\, dT = m_2 \left(c_P^{\text{v}} - \frac{q}{T}\right) dT.$$

Comme $dS = \delta Q/T$ l'intégration de cette équation où on négligera la variation de q en fonction de T donne la variation d'entropie correspondante:

$$\Delta_2 S = m_2 \left[c_P^{\text{v}} \ln \frac{T_2}{T_1} + q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right].$$

2. Etablir l'expression de l'entropie massique d'une vapeur saturée assimilée à un gaz parfait en négligeant la variation de q avec la température.

Réponse. $s = c_P^{\text{v}} \ln T + \frac{q}{T} + \text{const.}$

§ 116. Points triples et diagrammes d'état

1. Supposons maintenant qu'une substance chimiquement homogène existe sous forme de trois phases se trouvant en équilibre mutuel. Un exemple en est un système composé d'une phase solide, d'un liquide et de sa vapeur. L'équilibre mutuel de ces phases exige que soient vérifiées les conditions suivantes:

$$\begin{aligned} \varphi_1(P, T) &= \varphi_2(P, T), \\ \varphi_2(P, T) &= \varphi_3(P, T), \qquad (116.1) \\ \varphi_3(P, T) &= \varphi_1(P, T). \end{aligned}$$

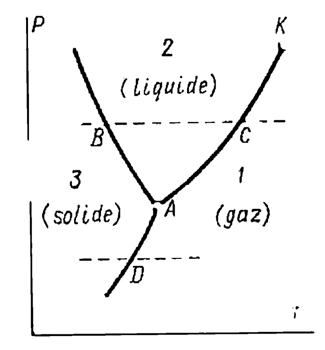


Fig. 136

La première exprime l'équilibre entre le liquide et sa vapeur, la seconde entre les phases liquide et solide et la troisième entre la phase solide et la vapeur. Ces trois conditions ne sont pas indépendantes, car chacune résulte des deux autres. La première équation du système (116.1) est représentée dans le plan par la courbe d'équilibre entre le gaz et le liquide, i.e. la *courbe de vaporisation 12* (fig. 136). La seconde équation représente la courbe d'équilibre *23*

entre les phases solide et liquide, qui s'appelle *courbe de fusion*. La courbe de fusion coupe la courbe de vaporisation au point A qui est le *point triple*. La *courbe de sublimation 31* qui représente l'équilibre entre les phases solide et gazeuse doit passer par ce même point A, ainsi que le montre la troisième équation (116.1). D'une façon générale *trois phases ne peuvent coexister en équilibre qu'en un seul point appelé point triple, donc pour des valeurs bien déterminées de la température et de la pression.*

Au point triple la courbe de sublimation *31* a une pente plus grande que la courbe de vaporisation *12*. En effet leurs pentes sont déterminées par les équations de Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dP_{12}}{dT}=\frac{q_{12}}{T(v_1-v_2)}, \qquad \frac{dP_{13}}{dT}=\frac{q_{13}}{T(v_1-v_3)}.$$

Les dénominateurs de ces expressions sont pratiquement égaux puisqu'on peut négliger les volumes massiques du liquide et du solide. D'autre part, au point triple, comme il découle du premier principe de la thermodynamique, $q_{13}=q_{12}+q_{23}$, ce qui implique que $q_{13}>q_{12}$ et par suite $\frac{dP_{13}}{dT}>\frac{dP_{12}}{dT}$.

Pour l'eau le point triple se trouve à 0,008° au-dessus du point de fusion sous pression atmosphérique normale. Au point triple la pression est égale à $\sim$4,58 mm Hg. Le point triple de l'eau est le principal repère utilisé pour la construction de l'échelle de température absolue thermodynamique Kelvin ainsi que de l'échelle internationale pratique Celsius (cf. §§ 4, 6, 31).

2. Les courbes de vaporisation, de fusion et de sublimation divisent le plan TP en trois régions *1*, *2*, *3* (cf. fig. 136). Les points de la région *1* représentent l'état gazeux de la substance, ceux de la région *2* l'état liquide et ceux de la région *3* l'état solide. Le plan TP où sont tracées ces trois courbes d'équilibre est appelé *diagramme d'état*. Tout diagramme d'état permet de décider quelles peuvent être les transformations de phase dans un système donné. Supposons, par exemple, qu'il s'agisse d'un échauffement à pression constante. Cette transformation sera représentée sur le diagramme d'état par une droite horizontale. Si cette droite passe au-dessus du point triple, mais au-dessous du point critique, elle coupera la courbe de fusion au point B et la courbe de vaporisation au point C. Cela signifie que lors de l'échauffement le corps solide fondra d'abord (point B) puis le liquide produit se vaporisera (point C). Si cette droite passe au-dessous du point triple, elle ne coupera que la courbe de sublimation en un certain point D où se produira la transformation directe du solide en vapeur, sans qu'apparaisse d'état intermédiaire. Nous avons décrit au § 104, pt. 4 une expérience où le bioxyde de carbone gazeux se refroidissait par laminage et passait directement à l'état solide. Le bioxyde de carbone solide ainsi

obtenu ne fond pas à l'échauffement mais se transforme directement en gaz (il se sublime). Cet effet résulte de ce que le point triple du bioxyde de carbone correspond à une pression supérieure à la pression atmosphérique normale à laquelle est réalisée l'expérience. Pour le bioxyde de carbone le point triple correspond à —56,6 °C et à 4,8 atm. De ce fait le bioxyde de carbone ne peut exister à l'état liquide à la pression atmosphérique. Il ne pourrait être liquéfié que si on élevait la pression.

3. On doit se demander maintenant si une substance chimiquement homogène pourrait coexister dans quatre ou plusieurs phases. Pour que l'équilibre soit possible il faut que six équations telles que (116.1) dont trois indépendantes soient vérifiées. Du point de vue géométrique le problème consiste à trouver le point d'intersection commun de trois courbes d'équilibre des phases en présence représentées par exemple par les équations

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T),$$
$$\varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T),$$
$$\varphi_3(P, T) = \varphi_1(P, T).$$

Or trois courbes se coupent en général en trois points. Il est exceptionnel qu'elles se rencontrent toutes en un même point, aussi est-ce une éventualité que l'on peut rejeter. Physiquement cela signifie que *quatre phases ou un nombre de phases encore plus grand d'une substance chimiquement homogène ne peuvent coexister en équilibre à aucune pression et à aucune température. Le nombre maximal de phases pouvant coexister en équilibre mutuel ne peut être supérieur à trois.*

4. Lorsqu'une substance chimiquement homogène peut exister à différentes températures et pressions dans plus de trois phases, tous les états d'équilibre du système peuvent être représentés par un diagramme dans le plan TP; ce diagramme s'appellera toujours *diagramme d'état*. Le plan TP est alors divisé en plusieurs régions. Tout point figuratif du plan TP ne se trouvant pas sur la frontière d'une région représente alors l'état monophasé de la substance. Les différentes régions sont séparées les unes des autres par des courbes qui sont toutes des *courbes d'équilibre* des deux phases en présence. Tout point appartenant à l'une de ces courbes d'équilibre représente l'état biphasé de la substance, les proportions des phases en présence pouvant être quelconques dans cet état. Les courbes d'équilibre des phases peuvent se couper trois par trois en des points distincts, qui sont les points triples où coexistent en équilibre trois phases contiguës.

L'examen des diagrammes d'état permet de préciser aussitôt quels seront les états d'équilibre d'une substance dans des conditions données de température et de pression et quelles transforma-

tions de phase peut subir une substance donnée dans des conditions données. La figure 137 représente sous forme simplifiée le diagramme d'état du soufre. On connaît deux variétés cristallines du soufre — la variété monoclinique et la variété rhomboédrique. En conséquence le diagramme d'état du soufre comporte trois points triples S, T, L. La région d'existence de la variété monoclinique est délimitée par le triangle STL. La région de la variété rhomboédrique se situe au-dessus de la courbe $GSLF$. Prenons des cristaux de soufre rhomboédrique se trouvant à température et à pression ordinaires et échauffons-les en maintenant la pression constante. Cette transformation sera représentée sur le diagramme par la droite horizontale MN_1N_2Q. Au point N_1 où cette droite coupe la courbe d'équilibre entre les deux variétés solides, les cristaux rhomboédriques se transforment en cristaux monocliniques (à la pression normale le point N_1 correspond à la température de 95,5 °C). Au point N_2 (température 119,2 °C) les cristaux monocliniques fondent. Au point P (température 444,60 °C) le soufre liquide bout. Au refroidissement les transformations ont lieu dans l'ordre inverse. Si on prend des cristaux rhomboédriques dans l'état M' sous une pression supérieure à celle du point triple L (1280 atm), l'isobare $M'N'$ passe au-dessus de ce point et par conséquent les cristaux rhomboédriques ne peuvent pas se transformer en cristaux monocliniques. Au point N' les cristaux rhomboédriques fondent.

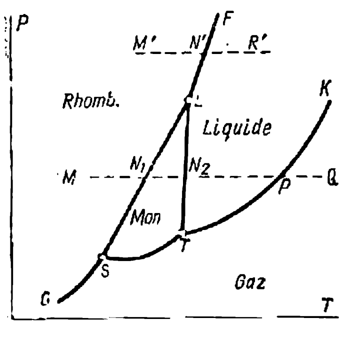


Fig. 137

5. Pour conclure ce paragraphe faisons une remarque. Nous avons vu que la courbe de vaporisation se termine par le point critique. C'est pour cela que devient possible la transition continue de l'état liquide à l'état gazeux et vice versa; c'est une transition qui ne donne lieu à aucune transformation de phase. Cela tient à ce que la différence entre les états liquide et gazeux n'est que *quantitative*; ceux-ci ne diffèrent que par le rôle plus ou moins notable des interactions entre les molécules. Ces deux états sont *isotropes* et présentent des structures internes de *même symétrie*. La différence est toute autre entre l'état solide et l'état liquide ou gazeux ou entre deux phases cristallines différentes. Ces phases présentent des différences aussi bien quantitatives que *qualitatives*, notamment des différences de *symétrie de leur structure interne*. Lorsqu'il s'agit de propriétés de symétrie il importe de savoir si elles existent ou non. Une propriété de symétrie ne peut apparaître ou disparaître que subitement, par saut et non pas de façon continue.

Dans chaque état le corps présentera un certain type de symétrie et on peut donc indiquer à laquelle des deux phases il se rapporte. Il en résulte que la courbe caractérisant l'équilibre entre ces phases ne peut s'arrêter en un point isolé (point critique). Elle peut soit s'arrêter au point d'intersection avec une autre courbe d'équilibre, soit s'éloigner à l'infini.

PROBLÈME

Montrer qu'au point triple (fig. 137) se trouve vérifiée la relation

$$(v_1 - v_2)\frac{dP_{12}}{dT} + (v_2 - v_3)\frac{dP_{23}}{dT} + (v_3 - v_1)\frac{P_{31}}{dT} = 0.$$

§ 117. Ébullition et surchauffe des liquides

1. Lorsqu'on échauffe un liquide contenu dans un vase sous pression extérieure constante, la formation de la vapeur a d'abord un caractère calme; c'est qu'elle ne se forme qu'à la surface du liquide. Ce processus de formation de la vapeur correspond à la *vaporisation* du liquide. Lorsque la température atteint une certaine valeur dite *température d'ébullition*, la vapeur commence à se former non seulement sur la surface libre du liquide, mais aussi dans sa masse. A l'intérieur du liquide se forment des bulles de vapeur qui croissent et montent à la surface entraînant du liquide. Le processus de formation de la vapeur devient tumultueux et on dit alors que le liquide est en état d'*ébullition*.

En fait l'ébullition est une forme particulière de vaporisation. En effet aucun liquide n'est jamais physiquement homogène et renferme toujours des bulles d'air ou d'autres gaz qui souvent sont tellement petites qu'on ne les voit pas à l'œil nu. Sur la surface de chaque bulle de gaz le liquide se vaporise et se recondense continuellement jusqu'à l'établissement d'un équilibre dynamique où les deux processus de sens opposés se compensent l'un l'autre. A l'état d'équilibre mécanique à l'intérieur de chaque bulle la somme des pressions d'air et de vapeur est égale à la pression régnant à l'extérieur de la bulle. Cette dernière pression est égale à la somme de la pression atmosphérique et de la pression hydrostatique du liquide environnant. Si on porte le liquide à une température où la pression de vapeur saturée devient plus grande que la pression extérieure appliquée à une bulle, celle-ci augmentera de dimension par vaporisation du liquide sur sa surface intérieure et montera à la surface du liquide sous l'action de la force d'Archimède. Le système à deux phases — liquide et bulles d'air, devient mécaniquement instable et le liquide se met à bouillir. La limite de stabilité est définie par la température à laquelle la pression de la vapeur saturée devient égale à la somme de la pression atmosphérique et

de la pression hydrostatique au niveau considéré: c'est la température d'ébullition.

2. A la différence de la température du point triple qui pour toute substance est une grandeur parfaitement déterminée, la température d'ébullition du liquide dépend de la pression extérieure. Elle croît lorsque la pression extérieure augmente et diminue lorsque cette pression diminue. On peut, par exemple, faire bouillir l'eau à la température ordinaire. Pour en faire la démonstration on peut placer un ballon contenant de l'eau ordinaire sous une cloche à vide reliée à une pompe à air. Lors du pompage la pression s'exerçant sur la surface de l'eau diminue et lorsqu'on atteint un certain degré de raréfaction, l'eau se met à bouillir. La chaleur nécessaire à la transformation du liquide en vapeur est fournie par le liquide lui-même qui se refroidit. Si on prolonge suffisamment le pompage, l'eau peut arriver à la solidification. Pour accélérer la congélation de l'eau, on verse l'eau liquide dans un récipient plat pour augmenter la surface d'évaporation, ou bien on place sous la cloche à vide, à côté du récipient contenant de l'eau, de l'acide sulfurique concentré qui absorbe la vapeur d'eau. Au bout de quelques minutes de pompage l'eau se solidifie.

On peut faire la démonstration de l'abaissement de la température d'ébullition d'un liquide sous pression réduite sans avoir à utiliser une pompe à vide. On prend un ballon à fond arrondi d'une capacité moyenne et on le remplit à moitié d'eau ordinaire. On fait bouillir l'eau pendant 15 minutes afin que la vapeur d'eau déplace tout l'air contenu dans le ballon. On enlève le ballon du feu, on le bouche rapidement avec un bouchon en caoutchouc, on le retourne et on le place sur un support annulaire. Si on arrose le fond du ballon avec de l'eau froide, une partie de la vapeur d'eau se condense, la pression s'exerçant sur la surface de l'eau diminue et l'eau se met à bouillir.

3. Il résulte de ce qui vient d'être dit que l'ébullition n'est possible que si le liquide contient des bulles d'air. S'il n'y en a pas le liquide est physiquement homogène et la vaporisation au sein du liquide devient impossible, c'est dire que l'ébullition devient impossible. Un tel liquide peut être porté à une température supérieure à la température d'ébullition. Un liquide physiquement homogène, porté à une température supérieure à sa température d'ébullition sous une pression donnée est dit *surchauffé*. On peut donner une autre définition. Un liquide est dit surchauffé s'il est soumis à une pression extérieure inférieure à la pression de vapeur saturée à une température donnée. Sur l'isotherme de Van der Waals (cf. fig. 133) un liquide surchauffé est représenté par les points du segment LB puisqu'en ces points la pression du liquide est plus petite que sur l'isotherme — isobare LCG, où elle est égale à la pression de vapeur saturée. Tout liquide surchauffé se trouve

dans un état *métastable* (peu stable). Tant qu'il n'y a pas de germes d'une phase de vapeur plus stable, le liquide surchauffé peut exister comme un corps physiquement homogène. Mais en présence de germes, des bulles d'air par exemple, le liquide surchauffé devient instable et se transforme en vapeur qui est la phase stable à cette température.

On peut obtenir de l'eau surchauffée, par exemple, dans un ballon en verre de silice à parois lisses. Le ballon doit être soigneusement lavé à l'acide sulfurique puis à l'acide nitrique et enfin à l'eau distillée. Ainsi préparé, le ballon est rempli d'eau distillée que l'on soumet à une ébullition prolongée pour éliminer les bulles d'air. Après ce traitement on peut porter l'eau à une température notablement supérieure à la température d'ébullition; il n'y aura cependant pas d'ébullition, mais seulement une intense évaporation sur sa surface libre. De temps en temps une bulle d'air apparaît au fond du ballon et monte à la surface en augmentant de volume. Ensuite l'eau reste calme pendant longtemps. Si on y introduit des germes de phase gazeuse, par exemple des brindilles de thé, l'eau se mettra à bouillir et sa température décroîtra jusqu'à la température d'ébullition. Cette expérience spectaculaire a le caractère d'une éruption. Elle ne réussit que si les parois du ballon sont lisses, car toute rugosité facilite la formation de germes de la phase vapeur, des bulles de vapeur s'en détachent et montent à la surface; ainsi l'eau bout au fond ou sur les parois du ballon et il devient difficile sinon impossible de la surchauffer.

Une question vient à l'esprit. Quel que soit le degré de purification de l'eau, elle contient toujours d'infimes quantités d'air sous forme de bulles minuscules. Et même si on en élimine les dernières traces, il peut se former au sein de l'eau des bulles de vapeur par le mécanisme des fluctuations. Comment arrive-t-on à surchauffer l'eau ? La réponse à cette question est donnée dans les paragraphes suivants.

PROBLÈME

Un verre est rempli d'eau à une hauteur de 10 cm. Des tubes capillaires dont une extrémité est scellée sont remplis d'air et sont déposés au fond du verre. Lorsque l'eau bout, des bulles de vapeur de diamètre initial égal à 0,2 mm s'échappent par les extrémités ouvertes des tubes. Quelle est la température de l'eau au fond du verre lors de l'ébullition si la pression atmosphérique est de 760 mm Hg? La tension superficielle de l'eau bouillante est de 57 $dynes \cdot cm^{-1}$ et la tension de vapeur d'eau s'accroît aux environs de 100 °C de 2,7 cm Hg par degré d'élévation de la température.

Réponse. 100,59 °C.

§ 118. Variation de la pression de vapeur saturée en fonction de la courbure de la surface du liquide

1. Soit un liquide se trouvant dans des vases communiquants dont l'un est étroit et l'autre large (fig. 138, *a*). Dans le vase large la surface du liquide *AB* est pratiquement plane, tandis que dans le vase étroit le liquide monte s'il mouille les parois et descend s'il ne les mouille pas. Supposons que le liquide mouille les parois

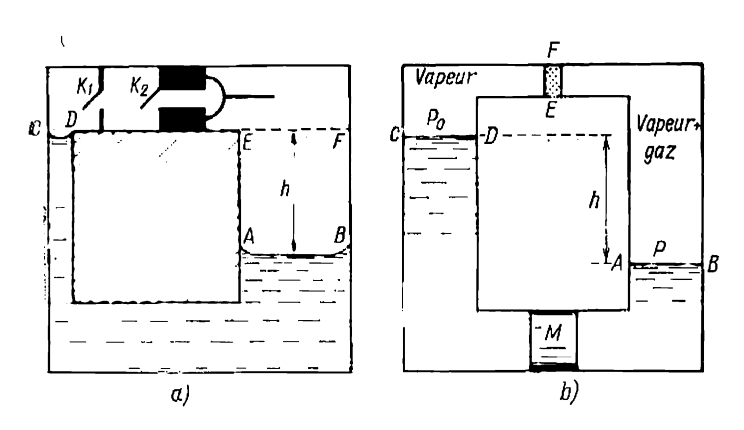


Fig. 138

(l'étude du cas contraire s'effectue exactement de la même façon). Réunissons les parties supérieures des vases par un tube cylindrique et plaçons l'ensemble dans un thermostat afin de maintenir la température constante. A l'équilibre la pression de vapeur saturéi doit être la même à une hauteur donnée, car s'il n'en était pas ainse la vapeur aurait été mise en mouvement sous l'action de la différence de pression et ce fait pourrait être utilisé pour construire un perpetuum mobile de seconde espèce. Supposons, par exemple, que la pression de vapeur saturée au-dessus de la surface concave *CD* du liquide soit plus grande qu'au-dessus du plan horizontal *EF* se trouvant au même niveau. Utilisons le dispositif dont le principe de fonctionnement apparaît clairement sur la figure 138, *a*. A l'instant initial la valve K_1 est ouverte et la valve K_2 est fermée. Par hypothèse la pression s'exerçant sur la face gauche du piston est plus grande que celle qui s'exerce sur sa face droite. Sous l'action de cette différence de pression le piston se déplacerait à droite et on pourrait utiliser son mouvement pour produire du travail, élever un poids par exemple. Lorsque le piston arrive en bout de course à droite, on ferme la valve K_1 et on ouvre la valve K_2, ce qui provoque un processus hors d'équilibre d'égalisation des pressions de

vapeur des deux côtés du piston. Une fois que les pressions seront devenues égales, on fait revenir le piston dans sa position initiale, la valve K_2 étant ouverte. Cette opération n'exige aucun travail supplémentaire puisque les pressions sont les mêmes des deux côtés du piston. Fermons la valve K_2 et ouvrons K_1. Une fois que l'équilibre sera rétabli, le système retrouve son état initial. Ce cycle de transformations a pour résultat le travail positif fourni par le système aux dépens de la chaleur prise au thermostat. Or c'est la transformation de Thomson-Planck qui est en contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique. La contradiction à laquelle nous avons abouti démontre que la pression de vapeur saturée au-dessus de la surface concave CD ne peut être plus grande que la pression au niveau de la surface plane EF. On serait arrivé à une contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique si nous avions admis que la pression au-dessus de CD était inférieure à la pression au-dessus de EF. Il s'ensuit que ces pressions doivent être égales.

Cependant, sous l'action de la force de pesanteur, la pression de vapeur au niveau du plan EF, ainsi que la pression P égale à la première et s'exerçant au-dessus de la surface CD du liquide sont plus petites que la pression de vapeur P_0 au-dessus de la surface plane AB du liquide. Il est évident que les parois des vases ne peuvent exercer aucune influence directe sur la pression de vapeur saturée. La cause de la variation de la pression de vapeur saturée est l'incurvation de la surface du liquide. On arrive à en conclure que la *pression de vapeur saturée au-dessus d'une surface concave du liquide doit être plus petite qu'au-dessus d'une surface plane*. En reprenant le même raisonnement on arrive à conclure que la *pression de vapeur saturée au-dessus d'une surface convexe du liquide est plus grande qu'au-dessus d'une surface plane.*

2. La différence de pression est définie par l'expression $P_0 - P = \rho_v gh$, où ρ_v est la densité de la vapeur et h est la différence de niveau entre les surfaces du liquide dans les vases communiquants. Nous avons négligé la variation de la densité de vapeur avec la hauteur. En remplaçant la densité par le volume massique de la vapeur $v_v = 1/\rho_v$, on obtient

$$P = P_0 - \frac{gh}{v_v}. \qquad (118.1)$$

Il nous reste à calculer h. Notons P' la pression à l'intérieur du liquide sous la surface CD. On aura alors $P_0 - P' = \rho_l gh = gh/v_l$, où ρ_l et v_l sont respectivement la densité et le volume massique du liquide. En vertu de la formule de Laplace, $P' - P = \sigma K$, où K est la courbure de la surface CD. Par convention, la courbure est positive pour une surface convexe et négative pour une surface concave. En éliminant P' on trouve

$$gh = v_l (P_0 - P - \sigma K). \qquad (118.2)$$

En portant (118.2) dans (118.1) on obtient

$$P = P_0 + \frac{v_l}{v_v - v_l}\,\sigma K. \tag{118.3}$$

C'est la *formule de William Thomson* qui est vérifiée aussi bien dans le cas où les rayons de courbure R_1 et R_2 sont de même signe, i.e. pour les surfaces convexes et concaves, que dans celui où ils sont de signes contraires. Pour le démontrer il suffit de remplacer dans la démonstration ci-dessus le vase étroit à parois homogènes par un vase dont les parois sont faites en matériaux différents que le liquide mouille et ne mouille pas.

3. Lorsque la courbure devient très grande, on ne peut plus négliger la variation de la densité de vapeur avec la hauteur. En conséquence on utilisera à la place de (118.1) la formule barométrique

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \tag{118.4}$$

Mais on continue à négliger la variation de la densité du liquide avec la hauteur. Ainsi en éliminant gh entre (118.2) et (118.4) on obtient

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\mu v_l}{RT}(P_0 - P - \sigma K). \tag{118.5}$$

Si $|P - P_0| \ll P_0$, la formule (118.5) se ramène à la formule plus simple (118.3). En effet, pour s'en rendre compte, on utilisera la formule $\ln(1 + x) = x$ (pour $|x| \ll 1$) et la formule $v_v = RT/(\mu P)$.

Dans l'autre cas limite où

$$|\sigma K| \gg |P - P_0|, \tag{118.6}$$

$$\frac{\mu v_l}{RT}|P - P_0| \ll 1, \tag{118.7}$$

la formule (118.5) devient

$$P = P_0 e^{\frac{\mu v_l}{RT}\sigma K}. \tag{118.8}$$

A titre d'exemple, calculons la pression de vapeur d'eau saturée au-dessus de la surface sphérique d'une goutte d'eau de rayon $R = 10^{-5}$ cm (goutte de brouillard) à 20 °C. A cette température on a pour l'eau: $\sigma = 72{,}7$ dynes·cm^{-1}, $v_l = 1{,}002$ cm^3·g^{-1}, $P_0 = 17{,}5$ mm Hg $= 2{,}34 \cdot 10^4$ dynes·cm^{-2}. Le volume massique de la vapeur d'eau est $v_v = RT/(\mu P_0) = 5{,}77 \cdot 10^4$ cm^3·g^{-1}. La courbure de la goutte d'eau est $K = 2/R = 2 \cdot 10^5$ cm^{-1}. En portant ces valeurs numériques dans (118.3) on obtient

$$P - P_0 = 252 \text{ dynes}\cdot\text{cm}^{-2} \approx 0{,}19 \text{ mm Hg}.$$

La condition $|P - P_0| \ll P_0$ étant vérifiée, l'utilisation de la formule (118.3) est justifiée. Aussi la pression de vapeur saturée au-dessus d'une gouttelette de brouillard est d'environ 1 % plus grande qu'au-dessus d'une surface plane.

Considérons maintenant une gouttelette d'eau de rayon $R = 10^{-7}$ cm. La formule (118.3) ne convient plus et on utilisera la formule (118.8). On trouve

$P/P_0 \approx 2{,}9$. La pression au-dessus d'une surface convexe est environ trois fois plus grande qu'au-dessus d'une surface plane. Ce calcul doit être considéré plutôt comme une simple estimation puisque le rayon de la gouttelette est comparable au rayon d'action des forces moléculaires. Dans ces conditions on aurait dû tenir compte de la dépendance de la tension superficielle σ avec la courbure de la surface, ce que nous avons manqué de faire dans notre calcul.

4. La méthode que nous avons mise en œuvre ci-dessus peut être utilisée pour résoudre différents problèmes analogues à celui que nous venons de résoudre. Supposons, par exemple, que la surface d'un liquide se trouve sous une pression Π d'un gaz inerte. Déterminons la variation de la pression de vapeur saturée P en fonction de la pression Π. Prenons les vases communiquants représentés sur la figure 138, *b* et supposons que la paroi semi-perméable *EF* laisse passer librement les molécules de vapeur mais arrête les molécules du gaz inerte. Le piston *M* peut se déplacer librement à gauche et à droite. Il ne permet pas au gaz qui se dissout dans le vase de gauche de passer dans celui de droite. Tout le système est placé dans un thermostat dont la température est maintenue constante. Si les pressions de vapeur saturée étaient différentes des deux côtés de la paroi *EF*, on pourrait réaliser un perpetuum mobile de seconde espèce. En raisonnant comme nous l'avons fait plus haut, on écrira

$$\Pi+P-P_0=\frac{gh}{v_l}, \quad P-P_0=\frac{gh}{v_v},$$

où P_0 est la pression de vapeur saturée au-dessus de la surface *CD* et P celle au-dessus de la surface *AB* soumise à la pression Π de gaz. En éliminant gh on obtient

$$P=P_0+\frac{v_l}{v_v-v_l}\Pi.$$

C'est une formule en tout point analogue à (118.3). Si on avait utilisé la formule barométrique, on aurait obtenu une formule analogue à la formule (118.5). L'augmentation de la pression de vapeur saturée avec celle de la pression extérieure Π s'interprète comme suit. Lorsque la pression Π augmente, la contre-pression du liquide augmente et avec celle-ci augmente le nombre de molécules de liquide tombant sur sa surface. Par conséquent le nombre de molécules passant du liquide dans la phase de vapeur doit également augmenter.

PROBLÈMES

1. Le brouillard est constitué de petites gouttelettes d'eau de rayon $R = 0{,}0005$ mm. Quel doit être le taux de sursaturation de la vapeur d'eau dans l'espace ambiant, à $t = 10$ °C, pour que les gouttelettes coexistent en équilibre avec la vapeur? La tension de vapeur saturant l'espace à 10 °C est égale à 9,2 mm Hg. La tension superficielle de l'eau $\sigma = 70$ dynes/cm.

R é p o n s e. $P - P_0 \frac{\rho_v}{\rho_l}\frac{2\sigma}{R} = 0{,}02$ mm Hg.

2. Une goutte d'eau de rayon $r = 2$ mm se trouve dans une atmosphère de vapeur d'eau saturée à la température $t = 20$ °C. Combien de molécules peuvent se vaporiser par seconde de la surface de la goutte à l'instant initial? La densité de la vapeur d'eau saturée à 20 °C est $\rho = 1{,}7\cdot10^{-5}$ g/cm³, la tension superficielle de l'eau est $\sigma = 72{,}5$ dynes/cm.

R é p o n s e. $n = 4\pi\sigma r N \frac{\rho_v}{\rho_l}\sqrt{\frac{2}{\pi\mu RT}} = 2{,}2\cdot10^{15}$ s^{-1}. (N est le nombre d'Avogadro, μ le poids moléculaire de l'eau. Nous avons négligé la densité de la vapeur par rapport à celle du liquide.)

3. Calculer la durée d'évaporation d'une goutte d'eau sphérique de rayon initial $a_0 = 1$ mm dans une atmosphère d'air d'humidité relative $f = 40$ % à la

température $t = 20$ °C. A cette température la densité de la vapeur d'eau saturée $\rho_{sat} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ g/cm³, le coefficient de diffusion de la vapeur $D = 0{,}22$ cm²/s.

Solution. La masse de vapeur qui diffuse par seconde à travers une surface sphérique de rayon r concentrique à la surface de la goutte est $m = -D \cdot 4\pi r^2 \, d\rho/dr$, où ρ est la densité de la vapeur. En régime permanent cette quantité est indépendante du rayon r. Nous arrivons ainsi à l'équation $r^2 \, d\rho/dr = -A$, avec $A = m/(4\pi D)$. Après intégration on obtient $\rho = A/r + \rho_\infty$, où ρ_∞ est la densité de la vapeur à distance infinie de la goutte. La quantité A doit vérifier la condition que pour $r = a$ la vapeur soit saturée (a est le rayon de la goutte variable dans le temps). On en déduit

$$\rho = (\rho_{sat} - \rho_\infty) \frac{a}{r} + \rho_\infty, \tag{118.9}$$

$$m = 4\pi D a (\rho_{sat} - \rho_\infty). \tag{118.10}$$

En portant la dernière expression dans l'équation $m = -\frac{4\pi}{3} \rho_l \frac{da^3}{dt}$, on obtient

$$a = \frac{da}{dt} = -\frac{D}{\rho_l} (\rho_{sat} - \rho_\infty).$$

En négligeant la variation de ρ_{sat} avec la courbure de la surface de la goutte, on trouve après intégration

$$a^2 = -\frac{2D (\rho_{sat} - \rho_\infty)}{\rho_l} t + a_0^2. \tag{118.11}$$

La goutte sera vaporisée au bout d'un temps

$$t = \frac{\rho_l a_0^2}{2D (\rho_{sat} - \rho_\infty)} = \frac{\rho_l a_0^2}{2D (1 - f) \rho_{sat}} \approx 37 \text{ mn.}$$

4. Résoudre le problème précédent pour une goutte d'eau de rayon initial $a_0 = 0{,}1$ mm en supposant que l'air est saturé de vapeur d'eau.

Solution. En remplaçant dans la formule (118.10) la densité de la vapeur par sa pression, on obtient

$$m = \frac{4\pi D a \mu}{RT} [P_{sat}(a) - P_\infty].$$

Si on néglige v_l dans le dénominateur de la formule de Thomson (118.3), on aura $P_{sat} - P_\infty = \frac{2\sigma}{a} \frac{\rho_v}{\rho_l} = \frac{2\sigma}{a} \frac{\rho_\infty}{\rho_l}$, d'où

$$m = \frac{8\pi D \mu \sigma \rho_\infty}{RT \rho_l}.$$

Comme la quantité m ne dépend pas de la masse de la goutte, on a

$$t = \frac{\frac{4\pi}{3} \rho_l a_0^3}{m} = \frac{RT \rho_l^2 a_0^3}{6 D \mu \sigma \rho_\infty} \approx 225 \text{ heures.}$$

§ 119. États métastables

1. Nous sommes maintenant en mesure de comprendre pourquoi on peut surchauffer un liquide même s'il contient des bulles d'un gaz quelconque ou des bulles de la vapeur du liquide lui-même. Pour que la surchauffe soit possible il faut seulement que les bulles

soient suffisamment petites. Supposons que la bulle est tellement petite qu'en son intérieur règne une pression de vapeur saturée notablement plus petite que celle qui règne au-dessus d'une surface plane du liquide à la même température. Si la bulle est constituée par de la vapeur, elle sera comprimée par la pression hydrostatique du liquide environnant et finalement disparaîtra, même si la température du liquide est beaucoup plus grande que sa température d'ébullition. Si c'est une bulle de gaz, pour les mêmes raisons elle ne pourra pas augmenter de volume par vaporisation du liquide. Il en résulte que les très petites bulles ne sont pas efficaces en qualité de germes de vaporisation. Pour qu'un liquide entre en ébullition à une température donnée, il faut que la dimension des bulles ne soit pas inférieure à une limite déterminée.

2. La situation est la même lorsqu'il s'agit de vapeur sursaturée, car c'est également un état métastable des substances. Sur l'isotherme de Van der Waals à cet état correspond le segment AG (cf. fig. 133). La pression P de la vapeur sursaturée est plus grande que celle de la vapeur saturée à la même température. Supposons qu'à la suite de fluctuations thermiques des gouttes de liquide se soient formées au sein de la vapeur sursaturée. Si leurs dimensions sont inférieures à une certaine limite, elles se vaporisent. En effet la pression de la vapeur se trouvant en équilibre avec une gouttelette liquide est d'autant plus grande que le rayon de celle-ci est petit. Si cette pression est plus grande que P, la gouttelette se vaporise et disparaît. Des gouttelettes aussi fines ne sont pas efficaces en tant que germes de condensation. Les gouttelettes croissent, i.e. la vapeur se condense lorsque la pression d'équilibre de la vapeur au-dessus de la surface des gouttelettes est plus petite que la pression de la vapeur sursaturée ambiante. C'est ce qui se produit si les gouttelettes sont de grandes dimensions. La présence de poussières ou d'autres petites particules dans la vapeur sursaturée favorise la condensation. Les gouttes de liquide qui se forment autour des grains de poussière ne sont pas sphériques, car leurs formes dépendent des dimensions et de la forme des grains solides. Par suite la courbure de la surface d'une goutte, même très petite, peut être peu importante. Ces gouttes se comportent comme des centres de condensation fort efficaces.

Les particules portant des charges électriques et les ions constituent des centres de condensation encore plus efficaces. Lorsqu'on communique à une sphère conductrice des charges électriques, celles-ci, par suite de leur répulsion réciproque, se répartissent sur la surface de la sphère où elles continuent à se repousser. Ainsi les charges superficielles sont soumises à des forces dirigées vers l'extérieur de la sphère. On démontre en théorie de l'électricité (tome 3 de notre cours) que de telles forces électriques se manifestent aussi à la surface d'une sphère diélectrique chargée, même si les charges

y sont réparties en volume. Ces forces de répulsion existent aussi dans les gouttes chargées et sont dirigées à l'encontre des forces de pression capillaire de Laplace résultant de la courbure de la surface. Ainsi l'existence d'une charge électrique sur une goutte de liquide équivaut à une diminution de la tension superficielle. La pression de vapeur saturée au-dessus d'une goutte portant une charge électrique est donc plus petite que dans le cas d'une goutte non chargée de mêmes dimensions. C'est la raison pour laquelle la présence des charges électriques sur les gouttes favorise la condensation de la vapeur.

3. La vapeur d'eau sursaturée peut être obtenue par une détente adiabatique rapide de l'air humide (cf. § 115). Ce principe est mis à profit dans un des principaux instruments de la physique nucléaire et de la physique des particules élémentaires qu'est la *chambre de Wilson*. La chambre de Wilson est constituée par un espace hermétiquement clos rempli de gaz non condensable (hélium, argon, azote, etc.) et de vapeur saturée d'un liquide approprié (eau, alcool éthylique, etc.). L'une des parois de la chambre étant mobile (piston ou diaphragme élastique) on peut modifier le volume utile de la chambre. A la suite d'une détente adiabatique, la chambre se trouve remplie de vapeur sursaturée du liquide, qui ne se condense pas tant qu'il n'y a pas de centres de condensation. Lorsque la vapeur est traversée par une particule chargée, cette dernière crée sur son chemin un grand nombre d'ions, sur lesquels la vapeur sursaturée se condense en formant de petites gouttes visibles à l'œil. La succession de gouttes constitue les *tracés* visibles de la trajectoire de la particule ionisante. En les éclairant on peut les photographier et obtenir des images de ces tracés dont l'étude (longueur du tracé, son incurvation en présence d'un champ magnétique, déviation de la trajectoire rectiligne résultant des actes de diffusions de la particule ionisante, nombre de gouttes par unité de longueur du tracé) permet d'obtenir des informations sur la nature et les propriétés des particules traversant la chambre de Wilson.

4. L'effet de surchauffe des liquides est utilisé lui aussi pour mettre en évidence les traces laissées par les particules ionisantes dans la *chambre à bulles* élaborée par D. A. Glaser en 1952. Le liquide contenu dans la chambre à bulles se trouve d'abord à une température supérieure à la température d'ébullition. On prévient l'ébullition en soumettant le liquide à une forte pression que lui transmet un piston mobile ou une membrane flexible en contact avec le liquide. Pour mettre la chambre en état de fonctionnement, on réduit brusquement la pression appliquée. Le liquide passe alors à un état de surchauffe et peut subsister quelque temps dans cet état métastable. Si pendant cet intervalle de temps la chambre est traversée par une particule ionisante, celle-ci provoque une brusque ébullition d'une étroite région de liquide entourant la trajectoire

de la particule; sa trajectoire est alors marquée par une chaîne de bulles de vapeur. Cet effet trouve son explication dans le fait que la particule ionisante perd sur sa trajectoire de l'énergie qui pour l'essentiel est convertie en chaleur. Comme le liquide est surchauffé, le dégagement de cette chaleur supplémentaire est suffisant pour provoquer la formation d'un grand nombre de bulles de vapeur le long de la trajectoire de la particule. Le grand avantage des chambres à bulles est la grande densité du corps de travail, ce qui assure un grand nombre d'actes d'interaction de la particule avec les noyaux du corps de travail. Les liquides utilisés dans les chambres à bulles sont l'hydrogène liquide, le propane liquide, les fréons, l'hélium liquide, CO_2, etc.

5. Les liquides surchauffés et les vapeurs sursaturées ne sont pas les seuls états métastables des substances. On en connaît de nombreux autres exemples tels les liquides surfondus et différentes variétés cristallines métastables de corps solides. Prenons de l'eau soigneusement débarrassée des particules étrangères et refroidissons-la sous pression constante en évitant toute vibration mécanique. L'eau restera liquide à —10 °C et même au-dessous. Si cependant on y introduit de petits cristaux de glace (qui jouent le rôle de germes de cristallisation) ou si on secoue le vase contenant l'eau, le liquide se solidifie rapidement et sa température monte brusquement à 0 °C. Tout liquide se trouvant à une température inférieure à son point de solidification est dit *liquide surfondu*. C'est une phase moins stable que la phase cristalline pouvant exister aux mêmes température et pression. Par conséquent un liquide contenant des particules solides pouvant se comporter comme des germes de cristallisation ne peut pas être amené à un état de surfusion. Lorsqu'on refroidit un liquide, sa cristallisation doit commencer à la température de fusion de la substance correspondant à la pression à laquelle est soumis le liquide. (Notons que ce n'est pas absolument exact car la température de cristallisation dépend des dimensions et du type des germes.)

En présence de germes, la vitesse de cristallisation d'un liquide surfondu dépend fortement de sa température. Lorsque la température s'abaisse au-dessous du point de cristallisation, la vitesse de cristallisation croît d'abord jusqu'à un maximum, puis diminue. Lorsque la surfusion est très grande, la vitesse de cristallisation est pratiquement nulle. Lorsque la surfusion est importante, les germes apparaissent spontanément. La vitesse de formation des germes augmente d'abord avec l'abaissement de la température, atteint un maximum, puis tend vers zéro si la température s'abaisse encore. En général le maximum de la vitesse de formation spontanée des germes se trouve à plus basse température que celle qui correspond au maximum de la vitesse de cristallisation.

Le sucre fondu et le miel sont des liquides surfondus. Quoique

leurs vitesses de cristallisation soient très petites, ils cristallisent lentement. Le miel et les confitures déposent des grains de sucre. Il existe de nombreux corps dits couramment solides qui ne possèdent pas de structure interne cristalline. Il serait plus correct de les considérer comme des liquides surfondus. Tels sont l'asphalte, la cire grasse, le verre, différentes matières plastiques, etc. Les vrais corps solides sont les corps cristallins. La surfusion du verre est tellement importante qu'il ne s'y forme ni germes de cristallisation, ni cristaux à partir de germes préexistants. Mais même dans ce cas la cristallisation évolue très lentement, et au bout de plusieurs dizaines d'années le verre devient opaque (*dévitrification* du verre).

Un exemple frappant illustrant le rôle que jouent les germes de cristallisation dans les transformations polymorphiques est l'effet dit « peste de l'étain ». On connaît deux variétés allotropiques de l'étain : l'étain blanc ou ordinaire et l'étain gris. A la pression atmosphérique ces variétés coexistent à l'équilibre à 18 °C. Au-dessus de 18 °C c'est l'étain blanc qui est la variété stable et au-dessous de 18 °C, c'est l'étain gris. Si des objets en étain ont été soumis à une basse température, ils peuvent se désagréger à l'échauffement s'ils comportaient des germes de cristallisation. C'est ce que l'on appelle la « peste de l'étain ». Cet effet est rare car l'étain ne comporte que rarement des germes de cristallisation préexistants et leur formation spontanée n'est effective qu'à très basse température. Les germes existants ne sont pas efficaces tant que la température est basse, car la vitesse de transformation y est petite. Lorsque la température s'élève, la vitesse de transformation s'accroît fortement et un objet en étain peut alors tomber en poussière. La vitesse de transformation de l'étain blanc en étain gris est maximale aux environs de 0 °C (en présence de germes) et diminue rapidement au-dessous de cette température.

Parfois, après un hiver rigoureux, on observait des « épidémies » de la peste de l'étain. C'est ce que l'on observa à la fin du XIXe siècle à St-Pétersbourg. Dans un entrepôt d'intendance était entreposé un grand lot de boutons d'uniforme, qui à l'époque étaient fabriqués en étain blanc. L'entrepôt n'était pas chauffé et les boutons « tombèrent malades ». Ils perdaient rapidement leur éclat puis tombaient en poussière. Les boutons « malades » contaminaient leurs voisins en étain blanc et ainsi la maladie se propageait très rapidement. En quelques jours de grandes quantités de boutons se transformèrent en un tas de poudre grise.

La peste de l'étain fut à l'origine de la perte de l'expédition antarctique de Robert Scott (1868-1912). Les récipients contenant le carburant étaient en étain et se désagrégèrent, de sorte que l'expédition fut privée de feu. Après avoir atteint le pôle Sud, l'expédition ne put revenir.

PROBLÈME

Lorsqu'une particule ionisante traverse un liquide surchauffé, sa trajectoire est marquée par de très petites bulles de vapeur. Les bulles dont le rayon est supérieur à un « rayon critique » R_{cr} croissent rapidement et deviennent visibles, tandis que les bulles plus petites sont anéanties par les forces de tension superficielle. Calculer la valeur de R_{cr} pour le propane liquide (C_3H_8) qui dans la chambre à bulles se trouve sous une pression $P_l = 5$ atm et à une température $T = 328$ K. A cette température la pression de vapeur saturée du propane est $P_v = 15$ atm et la tension superficielle du propane est $\sigma = 4{,}46$ dynes$\cdot$cm^{-1}.

Réponse. $R_{cr} = \frac{2\sigma}{P_v - P_l} = 9\cdot 10^{-7}$ cm. On démontre aisément que dans ce cas l'influence de la courbure de la surface des bulles sur la pression de la vapeur saturée est négligeable.

§ 120. Transformations de phase de seconde espèce

1. Toute transformation de phase donne lieu à une variation par saut de certaines propriétés caractéristiques de la substance. Le potentiel thermodynamique massique $\varphi(T, P)$ reste continu quelles que soient les transformations (cf. § 112), mais ses dérivées peuvent présenter des discontinuités. *Les transformations de phase qui donnent lieu à des variations par saut des dérivées premières de la fonction $\varphi(T, P)$ sont appelées transformations de phase de première espèce. Les transformations de phase pour lesquelles les dérivées premières de la fonction $\varphi(T, P)$ sont continues et les dérivées secondes varient par saut sont appelées transformations de phase de seconde espèce.*

Examinons d'abord les transformations de phase de première espèce. Puisque

$$s = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_T, \tag{120.1}$$

ces transformations s'accompagnent d'une brusque variation de l'entropie massique s ou de celle du volume massique v ou même du saut simultané de ces deux grandeurs. La variation par saut de l'entropie massique témoigne que la transformation de phase s'accompagne d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur (par exemple de la chaleur de fusion, de vaporisation ou de sublimation). La quantité de chaleur q que l'on doit fournir à l'unité de masse de substance pour assurer sa transformation quasi statique de l'état 1 à l'état 2 est donnée par l'expression

$$q = T(s_2 - s_1). \tag{120.2}$$

Toutes les transformations de phase que nous avons envisagées jusqu'ici (fusion, vaporisation, sublimation, cristallisation) s'accompagnaient d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur; ce sont donc les transformations de phase de première espèce.

Considérons maintenant les transformations de phase de seconde espèce. Il résulte des formules (120.1) que lors de ces transformations les grandeurs s et v restent continues. Cela signifie que les *transformations de phase de seconde espèce ne donnent lieu ni à un dégagement, ni à une absorption de chaleur, ni à une variation du volume massique de la substance. Ces transformations rendent discontinues la totalité ou certaines seulement des dérivées secondes du potentiel thermodynamique massique.* Pour chacune des phases ces dérivées sont continues et peuvent être présentées sous les formes suivantes :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T},$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T\, \partial P} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P\, \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T.$$

Les dérivées ne présentent des solutions de continuité que lors des transformations de phase. Ces formules montrent que les *transformations de phase de seconde espèce donnent lieu à la variation par saut de l'une ou de plusieurs grandeurs suivantes*: 1) *de la chaleur massique* c_P, 2) *du coefficient de dilatation thermique* $\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$, 3) *du coefficient de compressibilité isotherme de la substance* $\gamma = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$.

2. Comme exemples de transformation de phase de seconde espèce on peut citer les transitions du fer, du nickel, du cobalt ou d'un alliage magnétique de l'*état ferromagnétique* à l'*état paramagnétique.* Cette transformation a lieu lorsque le matériau atteint à l'échauffement une température déterminée portant le nom de *température* ou de *point de Curie.* On connaît des transformations de phase analogues lors desquelles ce sont les propriétés diélectriques des substances qui changent à l'échauffement et au refroidissement, par exemple le *sel de Seignette* et les différentes *substances ferro-électriques*. La température à laquelle se produisent les transformations de phase s'appelle aussi température de Curie. De nombreux matériaux susceptibles de passer à l'*état supraconducteur* subissent aussi une transformation de phase de seconde espèce. Cette transformation s'effectue à des températures proches du zéro absolu et donne lieu à un saut de la conductibilité électrique qui tombe à zéro. C'est le phénomène de *supraconductibilité.* Tous ces phénomènes seront décrits dans le tome 3.

Un exemple remarquable de transformation de phase de seconde espèce est la transformation de l'hélium liquide ordinaire (hélium I) en une autre variété liquide appelée hélium II. La figure 139 représente le diagramme d'état de l'hélium. L'hélium peut exister à l'état

gazeux, à l'état solide et en deux variétés de l'état liquide I et II. Le diagramme d'état de l'hélium présente la particularité qu'il n'y a pas de courbe de sublimation. Si on refroidit l'hélium I liquide, il subit à une température bien déterminée (appelée point λ), qui dépend de la pression extérieure, une transformation de phase de seconde espèce qui le fait passer à l'état d'hélium II liquide. Cette variété liquide reste à l'état liquide jusqu'au zéro absolu. Seul l'hélium jouit de cette propriété, toutes les autres substances ne peuvent exister au zéro absolu qu'à l'état solide.

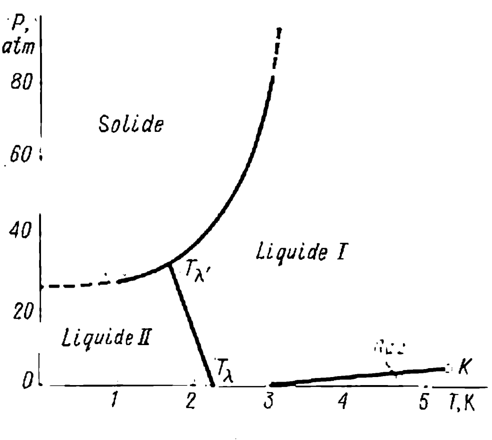


Fig. 139

Indiquons les valeurs des paramètres des principaux points caractéristiques du diagramme d'état de l'hélium (fig. 139) :

$$P_K = 1718 \text{ mm Hg}, \quad T_K = 5{,}20 \text{ K}, \quad T_{\lambda'} = 1{,}778 \text{ K},$$
$$P_{\lambda'} = 29{,}96 \text{ atm}, \quad T_\lambda = 2{,}186 \text{ K}, \quad P_\lambda = 38{,}3 \text{ mm Hg}.$$

L'hélium II liquide présente la remarquable propriété de *suprafluidité*. Ce phénomène qui fut découvert par P. L. Kapitsa, consiste en ce que l'hélium II liquide a une viscosité nulle. Le phénomène de suprafluidité est intimement lié au phénomène de supraconductibilité. Ce dernier peut être défini comme la suprafluidité du gaz électronique dans les métaux. L'explication de ces deux phénomènes se fonde sur les conceptions quantiques.

3. Pour les transformations de phase de seconde espèce l'équation de Clapeyron-Clausius (113.2) perd toute signification. Pour ces transformations le numérateur et le dénominateur du second membre de l'équation (113.2) s'annulent et il prend la forme indéterminée 0/0. Dans le cas de transformations de phase de seconde espèce on doit remplacer l'équation de Clapeyron-Clausius par les *relations d'Ehrenfest* (1880-1933) que nous allons démontrer maintenant.

Les relations d'Ehrenfest résultent de la continuité de l'entropie massique s et du volume massique v lors des transformations de phase de seconde espèce. En considérant l'entropie massique s d'une certaine phase comme une fonction de la température et de la pression, on peut écrire pour sa différentielle

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP,$$

et en utilisant les relations

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P=\frac{c_P}{T},\quad \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \tag{120.3}$$

on obtient

$$ds=\frac{c_P}{T}dT-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP. \tag{120.4}$$

Ecrivons cette relation pour chacune des phases en présence:

$$ds_1=\frac{c_{1P}}{T}dT-\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P dP,$$

$$ds_2=\frac{c_{2P}}{T}dT-\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dP.$$

Prenons sur la courbe d'équilibre les points de coordonnées (T, P) et $(T+dT, P+dP)$. La quantité dP/dT définit la pente de cette courbe. D'autre part, du fait de la continuité de l'entropie massique lors des transformations de phase de seconde espèce, $ds_1 = ds_2$. Il s'ensuit que

$$(c_{2P}-c_{1P})\frac{dT}{T}=\left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P\right]dP,$$

ou

$$\Delta c_P=T\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{dT}, \tag{120.5}$$

où Δc_P et $\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ représentent les sauts des grandeurs c_P et $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ lors des transformations de phase. La relation (120.5) est la première relation d'Ehrenfest.

La deuxième relation d'Ehrenfest se déduit de manière analogue. On considère l'entropie massique s comme une fonction de la température et du volume massique. Cette relation s'écrit

$$\Delta c_v=-T\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\frac{dv}{dT}. \tag{120.6}$$

On déduit la troisième relation d'Ehrenfest de la condition de continuité de l'entropie massique considérée comme une fonction de v et de P. On trouve ainsi

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\frac{dv}{dP}. \tag{120.7}$$

Enfin la quatrième relation d'Ehrenfest se déduit de la condition de continuité du volume massique v considéré comme une fonction de T et de P. Cette relation s'écrit

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=-\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}. \tag{120.8}$$

Il est évident que les dérivées dv/dT, dv/dP, dP/dT figurant dans les formules (120.6), (120.7) et (120.8) se rapportent aux courbes d'équilibre correspondantes.

On doit cependant remarquer que la classification des transformations de phase proposée par Ehrenfest et la théorie thermodynamique qui en résulte ne sont valables que dans un domaine limité. Cette classification se fonde sur l'idée que les dérivées secondes du potentiel thermodynamique restent *finies* aux points de transformation de phase. Or la théorie et l'expérience montrent que ce n'est pas toujours vrai. Ainsi, lors de la transition d'une substance de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique ou de la transition inverse, ou lors de la transformation hélium I $\rightleftarrows$ hélium II, la chaleur massique c_P semble tendre vers l'infini suivant une loi logarithmique lorsque la température tend vers la température de transition. Or, comme le montre la formule (120.3), cela implique que les dérivées $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P$ et $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_P$ tendent elles aussi vers l'infini. La théorie d'Ehrenfest semble s'appliquer aux phénomènes de supraconductibilité.

§ 121. Stabilité des liquides et des gaz par rapport à la convection

1. Lorsqu'un liquide (ou un gaz) se trouvant dans le champ de pesanteur est chauffé de façon non uniforme, son état d'équilibre mécanique dépend de la répartition des températures. En règle générale les différentes parties du fluide portées à différentes températures chercheront à se mélanger, c'est-à-dire qu'il s'y produira une *convection*. Supposons, pour simplifier, que la température du fluide ne varie qu'avec la hauteur et que le champ de pesanteur est uniforme. Déterminons les conditions dans lesquelles il n'y aura pas de convection. Négligeons les processus de conductibilité thermique dans le fluide afin de pouvoir considérer tout déplacement d'un de ses éléments d'une position dans une autre comme une transformation adiabatique lors de laquelle l'entropie reste constante.

2. A l'état d'équilibre mécanique, la température T, le volume massique v et la pression P du fluide ne dépendent que de l'altitude z au-dessus de la surface terrestre. Notons dv, dT, dP les accroissements infiniment petits de v, T, P d'un fluide au repos lorsque l'altitude varie de dz. En vertu de l'équation d'état, ces grandeurs sont liées par la relation

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP. \qquad (121.1)$$

Supposons maintenant que sous l'action d'une perturbation infiniment petite l'élément de fluide se soit déplacé en haut de dz. Comme ce déplacement s'effectue de façon adiabatique, la variation du volume massique du fluide résultant de ce déplacement est donnée par

$$dv_{\text{ad}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT_{\text{ad}} + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP. \qquad (121.2)$$

Ici dT_{ad} et dP désignent les accroissements de température et de pression à l'intérieur de l'élément de fluide considéré après son ascension adiabatique de dz.

(Nous avons omis l'indice « ad » auprès de dP puisque l'accroissement de pression dans l'élément de fluide est le même que dans le fluide environnant.) Si $dz > 0$, ce qui signifie que l'élément de fluide s'est effectivement déplacé vers le haut, et si $dv_{ad} > dv$, cet élément est relativement plus léger que le fluide environnant. Il tendra donc à monter encore plus haut et le fluide se trouvera dans un état d'équilibre instable. Dans le cas contraire où $dv_{ad} < dv$, la pression du fluide environnant fera reprendre à l'élément de fluide sa position initiale, ce qui signifie que l'équilibre est alors stable. En utilisant (121.1) et (121.2) et en divisant l'inégalité par la quantité positive dz on écrira la condition de stabilité d'équilibre sous la forme suivante:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} < \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{dz}. \qquad (121.3)$$

Nous pouvons maintenant rejeter la condition $dz > 0$ puisque l'inégalité (121.3) ne contient que les dérivées $(dT/dz)_{ad}$ et dT/dz qui ne dépendent pas du signe de dz. Pour la majorité des corps le coefficient de dilatation thermique est positif, ce qui permet de remplacer la condition (121.3) par une expression plus simple

$$\frac{dT}{dz} > \left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad}. \qquad (121.3a)$$

Si le coefficient de dilatation thermique d'un corps est négatif, on devra inverser le signe de l'inégalité. Dans ce qui suit on suppose que le coefficient de dilatation thermique est positif.

3. Nous voyons ainsi que plus le gradient de température dT/dz est grand, moins la convection est à craindre et plus l'équilibre mécanique du fluide est stable. La limite inférieure de dT/dz pour laquelle il n'y a pas encore de convection est le « *gradient de température adiabatique* » $(dT/dz)_{ad}$. On le calcule en remarquant que l'entropie massique s est constante dans toute transformation adiabatique. En considérant s comme une fonction de T et de P nous écrivons

$$\left(\frac{ds}{dz}\right)_{ad} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dz} = 0.$$

En utilisant les relations thermodynamiques (120.3) et l'équation de l'hydrostatique $dP/dz = -\rho g = -g/v$, nous obtenons

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{gT}{vc_P} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \qquad (121.4)$$

4. Si on assimile l'air à un gaz parfait, son volume v est proportionnel à la température T (pour $P = \text{const}$), et donc $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v}{T}$, ce qui donne

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{g}{c_P}. \qquad (121.5)$$

En considérant l'air comme un gaz biatomique, on a d'après la théorie classique des capacités calorifiques $c_P = \frac{7}{2}\frac{R}{\mu}$, où μ est le poids moléculaire moyen de l'air ($\mu \approx 28{,}8$). Avec les valeurs numériques appropriées on a

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{2\mu g}{7R} = -9{,}7\cdot 10^{-5}\ \text{K/cm} \approx -10^{-2}\ \text{K/m}.$$

Si la température de l'air augmente avec l'altitude, l'atmosphère est stable du point de vue mécanique. L'équilibre mécanique de l'atmosphère peut aussi être stable si la température de l'air diminue lorsque l'altitude augmente, à condition que cet abaissement de température ne soit pas supérieur à environ un degré par cent mètres de gain d'altitude.

5. Dans ce qui précède nous n'avons pas tenu compte de la vapeur d'eau toujours présente dans l'atmosphère. Le cas le plus important est celui où la température de l'air est beaucoup plus petite que la température d'ébullition de l'eau. La teneur de l'air en vapeur d'eau est alors relativement faible et son influence sur la valeur du gradient de température adiabatique aurait été minime si lors des transformations adiabatiques elle ne se condensait pas en eau. En réalité, lorsque l'air s'élève en altitude dans des conditions adiabatiques, il se refroidit et devient d'abord saturé puis sursaturé en vapeur d'eau. La vapeur d'eau se condense alors sur les ions, les grains de poussière et sur d'autres centres de condensation. La condensation de la vapeur d'eau dégage la chaleur de vaporisation et cette circonstance modifie profondément le problème.

Considérons une masse d'air saturée de vapeur d'eau. Notons m_a la masse de l'air, m_v la masse de la vapeur et m_l la masse de l'eau liquide. Lors d'une ascension adiabatique l'entropie du système considéré reste constante:

$$m_a s_a + m_v s_v + m_l s_l = \text{const}, \qquad (121.6)$$

où s_a, s_v et s_l sont respectivement les entropies massiques de l'air, de la vapeur d'eau et de l'eau liquide. La quantité totale d'eau reste constante $m_v + m_l =$ $=$ const, de sorte que $dm_l = -dm_v$. Si toute l'eau existe à l'état de vapeur saturée, nous pouvons poser $m_l = 0$, mais dm_l doit être différent de zéro car lors de l'ascension de l'air humide, la vapeur d'eau se condense en gouttes de liquide. Compte tenu de cette remarque, on tire de (121.6)

$$m_a\, ds_a + m_v\, ds_v + (s_v - s_l)\, dm_v = 0.$$

Exprimons la différence des entropies massiques en fonction de la chaleur massique de vaporisation $q = T(s_v - s_l)$. La masse de vapeur m_v du système ne dépend que de la température T, de sorte que $dm_v = \frac{dm_v}{dT}\, dT$. En assimilant l'air à un gaz parfait, la différentielle de son entropie massique ds_a est donnée par la même expression que pour l'air sec:

$$ds_a = \frac{c_{Pa}}{T}\, dT - \frac{v_a}{T}\, dP_a.$$

On écrira une expression analogue pour la vapeur d'eau, mais en remarquant que la pression de la vapeur saturée ne dépend que de la température, on a

$$ds_v = \left[\frac{c_{Pv}}{T} - \frac{v_v}{T}\frac{dP_v}{dT}\right] dT.$$

Appliquons à l'air l'équation de l'hydrostatique: $dP_a = -\rho_a g\, dz = -\frac{g}{v_a}\, dz$. En définitive on obtient

$$\left[c_{Pa} + \frac{m_v}{m_a}\left(c_{Pv} - v_v\frac{dP_v}{dT} + \frac{q}{m_v}\frac{dm_v}{dT}\right)\right]\frac{dT}{dz} = -g.$$

Dans cette relation on peut remplacer m_a et m_v par les densités de l'air ρ_a et de la vapeur ρ_v. Selon l'équation de Clapeyron $\rho = \mu P/RT$ d'où

$$\frac{m_v}{m_a} = \frac{\mu_v P_v}{\mu_a P_a},$$

$$\frac{1}{m_v}\frac{dm_v}{dT} = \frac{1}{\rho_v}\frac{d\rho_v}{dT} = \frac{T}{P_v}\frac{d}{dT}\left(\frac{P_v}{T}\right) = \frac{1}{P_v}\frac{dP_v}{dT} - \frac{1}{T}.$$

Après substitution correspondante on trouve

$$\left[c_{Pa} + \frac{\mu_v P_v}{\mu_a P_a}\left(c_{Pv} - v_v\frac{dP_v}{dT} - \frac{q}{T} + \frac{q}{P_v}\frac{dP_v}{dT}\right)\right]\frac{dT}{dz} = -g.$$

Appliquons maintenant la forme simplifiée de l'équation de Clapeyron-Clausius

$$\frac{dP_v}{dT}=\frac{q}{Tv_v}.$$

On obtient

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad}=-\frac{g}{c_{Pa}}\cdot\frac{1}{1+\frac{\mu_v P_v}{\mu_a P_a c_{Pa}}\left[c_{Pv}-\frac{2q}{T}+\frac{\mu_v}{R}\left(\frac{q}{T}\right)^2\right]}. \qquad (121.7)$$

Dans la formule définitive (121.7) nous avons introduit l'indice « ad » auprès du gradient de température, qui avait été omis dans les calculs intermédiaires. Les chaleurs massiques de l'air et de la vapeur d'eau sont calculées d'après la théorie classique en considérant l'air comme un gaz biatomique et la vapeur d'eau comme un gaz triatomique. Alors

$$c_{Pa}=\frac{7R}{2\mu_a}, \quad c_{Pv}=\frac{4R}{\mu_v}.$$

Le facteur $-g/c_{Pa}$ représente le gradient de température adiabatique pour l'air sec que nous noterons $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad,\ sec}$. La formule (121.7) s'écrira alors

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad}=f\cdot\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad,\ sec}, \qquad (121.8)$$

où le coefficient f est défini par l'expression

$$\frac{1}{f}=1+\frac{8}{7}\frac{P_v}{P_a}\left[1-\frac{q\mu_v}{2RT}+\left(\frac{q\mu_v}{2RT}\right)^2\right]. \qquad (121.9)$$

Ces formules s'appliquent aussi au cas où la vapeur d'eau ne se condense pas mais se transforme en glace au refroidissement; q représente alors la chaleur de sublimation qui est égale à la somme des chaleurs de fusion et de vaporisation.

Tableau 12

$P_a + P_v = 760$ mm Hg		$P_a + P_v = 760$ mm Hg		$P_a + P_v = 380$ mm Hg	
Température	f	Température	f	Température	f
—30 °C	0,94	10	0,47	—30 °C	0,88
—25	0,91	15	0,40	—25	0,83
—20	0,86	20	0,33	—20	0,76
—15	0,81	25	0,28	—15	0,68
—10	0,74	30	0,23	—10	0,57
—5	0,65	40	0,16	—5	0,47
0	0,62	50	0,10	0	0,44
5	0,54				

6. On indique dans le tableau 12 les valeurs numériques calculées du coefficient f à différentes températures pour deux valeurs de la pression totale: $P_a + P_v = 760$ mm Hg et $P_a + P_v = 380$ mm Hg (altitude au-dessus du niveau de la mer $\sim$5,5 km, si on pose qu'à $t = 0$ °C l'atmosphère de la Terre est isotherme). Ce tableau montre le rôle primordial de l'humidité de l'air lorsque les transformations adiabatiques de l'atmosphère s'accompagnent de la condensation ou de la congélation de la vapeur d'eau.

Il ressort de ce tableau que dans le cas d'une courbe adiabatique « humide » le refroidissement adiabatique de l'air varie avec l'altitude de 2 à 3 fois plus lentement que dans le cas de l'air sec. C'est ce qui détermine l'apparition des vents secs et chauds venant des montagnes (le *fœhn*). En U.R.S.S. les fœhns sont fréquents au Caucase et en Asie Centrale. Considérons le cas où une masse d'air saturée de vapeur d'eau passe au-dessus d'une chaîne de montagnes. Lors de son ascension l'air se refroidit suivant une courbe adiabatique « humide », donc assez lentement car à mesure de l'ascension le taux de condensation augmente et la chaleur dégagée ralentit le refroidissement. Certaines gouttes d'eau deviennent suffisamment grandes pour tomber sur la surface terrestre sous forme de pluie. De ce fait la masse d'air qui a dépassé la chaîne de montagnes se trouve à tel point appauvrie en humidité qu'en descendant dans la vallée elle s'échauffe adiabatiquement suivant une courbe « humide », donc lentement car une partie importante de la chaleur est consommée pour vaporiser les nuages subsistants. Dès que ces nuages sont vaporisés, l'échauffement ultérieur se poursuit suivant une courbe adiabatique « sèche », donc rapidement. L'air appauvri en humidité atteint la vallée notablement échauffé. Ainsi les hautes chaînes de montagnes sont des lignes de démarcation des conditions météorologiques. Les régions des courants ascendants d'air humide sont des zones pluvieuses et celles se trouvant sur l'autre versant où l'air est appauvri en humidité et déjà échauffé par compression adiabatique sont des régions peu pluvieuses. Comme exemple on peut citer la côte occidentale de l'Amérique du Sud où prédominent les vents soufflant de l'ouest, qui sont humides du fait de l'océan Pacifique. L'étroite bande de terre située à l'ouest de la Cordillière est très pluvieuse, tandis que les régions se trouvant de l'autre côté de cette chaîne sont désertiques.

CHAPITRE XI

LES SOLUTIONS

§ 122. Notions générales

1. *On appelle solutions des mélanges physiquement homogènes de deux ou de plusieurs substances.* L'homogénéité physique est réalisée par un brassage uniforme des molécules. De ce point de vue les solutions se distinguent des mélanges mécaniques où le brassage concerne non pas les molécules, mais les particules macroscopiques des substances. On appelle *solvant* la substance dont la teneur dans la solution est la plus grande, les autres substances étant alors les substances dissoutes ou *solutés*. Les solutions sont dites *diluées* (ou *faibles*) si le nombre de molécules des corps dissous est petit par rapport au nombre de molécules du solvant. Les solutions qui contiennent un nombre important de molécules du soluté sont dites *concentrées* et celles qui en contiennent encore plus sont dites *très concentrées.*

2. Les solutions se distinguent des composés chimiques en ce que, pour former les composés chimiques, les substances réagissantes doivent être prises en proportions définies, tandis que les quantités relatives des substances formant les solutions peuvent varier dans de larges limites. Les solutions ne sont cependant pas des mélanges mécaniques de molécules différentes. Du fait des interactions entre les molécules les solutions ressemblent aux composés chimiques par certaines de leurs propriétés. Ainsi lorsqu'on mélange de l'alcool et de l'eau, on observe une diminution de volume. En règle générale la dissolution mutuelle des substances s'accompagne d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. L'effet thermique est dit positif si la dissolution donne lieu à un dégagement de chaleur, et négatif dans le cas d'une absorption de chaleur. La grandeur de l'effet thermique dépend non seulement de la quantité de soluté, mais aussi de celle du solvant. *On entend généralement par chaleur de dissolution la quantité de chaleur dégagée ou absorbée lors de la dissolution d'une mole de substance dans une quantité de solvant tellement grande qu'une addition ultérieure de solvant ne donne plus lieu à un dégagement ou à une absorption de chaleur.* Les données numériques suivantes permettent de se faire une idée de la grandeur de l'effet thermique accompagnant la dissolution de certaines sub-

stances dans de l'eau à 18 °C et sous pression atmosphérique :

chlorure d'ammonium (NH_4Cl, sol.)	—16,5 kJ·mole^{-1}
nitrate d'ammonium (NH_4NO_3, sol.)	—26,5 kJ·mole^{-1}
hydroxyde de potassium (KOH, sol.)	+54,2 kJ·mole^{-1}
acide sulfurique (H_2SO_4, liq.)	+74,5 kJ·mole^{-1}

Ces valeurs ne diffèrent que d'un ordre de grandeur environ des chaleurs des réactions chimiques (cf. § 17).

Lorsqu'on mélange du sel avec de la neige ou de la glace pilée, il se forme une solution, ce qui s'accompagne d'un refroidissement important de celle-ci. En utilisant le chlorure de sodium NaCl on arrive à abaisser la température jusqu'à —21 °C et avec le $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ jusqu'à —55 °C. Cet effet est mis à profit en technique frigorifique (cf. § 105).

Dans les solutions diluées les interactions entre les molécules des substances dissoutes ne se manifestent pratiquement pas. En théorie on néglige ces interactions au même titre qu'en théorie des gaz parfaits. Seules les interactions entre les molécules du solvant et des solutés importent alors.

Dans le cas des électrolytes les molécules des substances dissoutes sont complètement ou partiellement dissociées en ions. C'est à cela qu'est due la conductibilité électrique des électrolytes, ainsi que le phénomène d'électrolyse. Dans nombre de solutions liquides on observe l'existence de *solvates.* Ce sont des composés plus ou moins stables de composition variable que forment les molécules ou les ions des corps dissous avec les molécules du solvant. Dans les solutions aqueuses, les solvates s'appellent *hydrates.* Les solvates et les hydrates se décomposent (se dissocient) et se reforment sans cesse.

3. Les substances formant une solution sont appelées *composants* de la solution. On caractérise les teneurs relatives des composants d'une solution par leurs *concentrations.* On distingue les concentrations *pondérales, molaires* et *volumiques. La concentration pondérale est le rapport du poids d'un composant considéré au poids total de la solution.* On l'exprime généralement en pour cent. Dans les études théoriques on donne la préférence aux concentrations molaires. C'est le *rapport du nombre de moles du composant considéré au nombre total de moles de la solution. La concentration volumique d'un composant est sa quantité (en grammes ou en moles) par unité de volume de la solution.*

§ 123. Solubilité des corps

1. La quantité de substance pouvant être dissoute dans une autre substance est loin d'être toujours illimitée. *Une solution contenant la quantité maximale de substance soluble est dite saturée.* Si on ajoute

à une solution saturée une nouvelle portion de substance soluble, la concentration de la solution n'augmentera pas. Il s'établit alors un équilibre thermodynamique ou statistique entre le soluté et la solution : le nombre de molécules passant du soluté en solution est en moyenne égal au nombre de molécules allant en sens inverse. L'expérience suivante permet de confirmer le caractère statistique de cet équilibre. Si on introduit un gros bloc de forme irrégulière d'un cristal de chlorure de sodium dans un vase contenant une solution saturée de ce sel et si on laisse ce système en repos dans le vase hermétiquement clos à température constante, on observe qu'au bout d'un certain temps la forme du bloc cristallin se trouve modifiée (cette nouvelle forme tend à se rapprocher de la forme cubique caractéristique des cristaux de NaCl) sans que sa masse ait changée.

Une solution est dite *non saturée* si la concentration du soluté y est plus petite que dans une solution saturée. Si cette concentration est plus grande que dans la solution saturée, on dira qu'il s'agit d'une solution *sursaturée.* Les solutions sursaturées sont *métastables.* En présence de germes du corps dissous, l'excédent de ce dernier précipite et la solution devient saturée.

La concentration d'une solution saturée sert de mesure à l'aptitude de la substance considérée à se dissoudre dans un solvant donné. C'est la *solubilité* de la substance soluble.

2. La solubilité dépend de la température. L'allure de cette dépendance est déterminée par le signe de l'effet thermique de la dissolution. Soit un système en équilibre constitué par une solution saturée et la substance mise en solution. Si on échauffe ce système, l'équilibre sera rompu. Selon le principe de Le Chatelier-Braun, pour que l'équilibre se rétablisse il faut que se mettent à évoluer des transformations assurant une diminution de l'effet d'échauffement. Il s'ensuit que si l'effet thermique accompagnant la dissolution est positif, une partie du corps dissous doit précipiter. Si l'effet thermique est négatif, une certaine quantité de corps doit passer en solution. Ainsi la *solubilité des substances à effet thermique positif doit diminuer lorsque la température croît et celle des substances dont l'effet thermique est négatif doit croître avec la température.*

Lorsqu'un gaz se dissout dans un corps liquide ou solide, les molécules passent du gaz, où elles interagissent faiblement entre elles, dans la solution où elles sont soumises à d'intenses forces d'attraction émanant de la part des molécules du solvant. Par conséquent l'effet thermique de dissolution des gaz est généralement positif. Cela signifie que la *solubilité des gaz (à pression constante) doit diminuer lorsque la température croît.*

3. Considérons un gaz en équilibre avec sa solution. Si on augmente la pression du gaz au-dessus de sa solution, l'équilibre s'en trouvera rompu. En vertu du principe de Le Chatelier-Braun, pour que l'équilibre se rétablisse il faut que commencent des transfor-

mations assurant une diminution de pression. Cela implique qu'une partie du gaz doit passer en solution. *La solubilité des gaz doit augmenter avec la pression (à température constante) et diminuer lorsque la pression décroît.*

A l'état d'équilibre statistique la vitesse de passage des molécules de gaz en solution doit être égale à la vitesse du processus inverse. La vitesse du premier processus est proportionnelle au nombre de chocs des molécules de gaz contre la surface de la solution, elle est donc proportionnelle (à température constante) à la pression de gaz régnant au-dessus de la solution. Pour les solutions faibles la vitesse de passage des molécules du gaz dissous dans la phase gazeuse est proportionnelle à sa concentration dans la solution (proportionnelle à sa solubilité). Pour les solutions fortes ce résultat peut être inexact du fait des interactions entre les molécules de gaz se trouvant en solution. Si la solution est en contact avec un mélange de plusieurs gaz, ces considérations s'appliquent individuellement à chacun des gaz du mélange. Ainsi, *à température constante, la solubilité d'un gaz est proportionnelle à sa pression partielle en phase gazeuse.* Cette loi fut établie expérimentalement en 1803 par le chimiste anglais William Henry (1775-1836). La *loi de Henry* n'est applicable qu'aux solutions diluées dans le cas où il n'y a pas d'interaction chimique entre les molécules du gaz ou entre celles-ci et les molécules du solvant. Elle s'applique, par exemple, à l'oxygène et à l'azote qui sont peu solubles dans l'eau, mais cesse d'être valable dans le cas du gaz carbonique et de l'ammoniac, qui sont très solubles dans l'eau.

4. On peut mettre en œuvre des considérations analogues pour étudier la loi de répartition d'un corps dissous entre deux solvants mutuellement immiscibles, l'eau et le kérosène par exemple. Soit une solution aqueuse d'une substance que l'on mélange avec du kérosène. Une partie de la substance dissoute passera alors en solution dans le kérosène. A l'équilibre le nombre de molécules de soluté passant de l'eau dans le kérosène sera égal au nombre de molécules de soluté passant en sens inverse. Il en résulte que *dans le cas de solutions faibles le rapport des concentrations d'équilibre d'un corps dissous dans deux solvants mutuellement immiscibles ne dépend pas de la concentration, n'étant fonction que de la température et de la pression.* Cette proposition est appelée *loi de répartition du soluté.*

5. Dans les conditions normales les gaz sont miscibles en toutes proportions. Cela signifie que tout gaz a une solubilité illimitée dans tout autre gaz et qu'il n'existe donc pas de solutions gazeuses saturées. Ce n'est qu'aux très hautes pressions, lorsque les densités des gaz deviennent comparables à celles des liquides correspondants, que l'on observe parfois des écarts à la loi ci-dessus: les mélanges de gaz se séparent alors en deux phases de compositions différentesc Ce comportement particulier fut observé pour la première fois ave.

le mélange de N_2 et de NH_3 porté à 140 °C et soumis à une pression égale à 5000 atmosphères.

6. La solubilité des corps solides dans les substances liquides est toujours limitée. En ce qui concerne la solubilité mutuelle des liquides deux cas sont à envisager : il existe, d'une part, des liquides miscibles en toutes proportions (par exemple eau et alcool) et d'autre part, des liquides à miscibilité limitée plus ou moins importante. Ainsi l'eau et le benzène, de même que l'eau et le sulfure de carbone sont pratiquement mutuellement insolubles, tandis que l'éther et l'eau sont solubles l'un dans l'autre dans des proportions notables (à 20 °C une solution d'éther dans l'eau peut contenir jusqu'à 6,5 % d'éther en poids et la solution d'eau dans l'éther jusqu'à 1,2 % d'eau).

Il est commode de caractériser l'état d'un mélange de deux ou de plusieurs substances à l'aide de *diagrammes d'état* dont les axes de coordonnées portent les valeurs des paramètres définissant l'état du système. Comme en général la pression est donnée (pression atmosphérique) on prend comme paramètres la température et les concentrations des constituants du mélange. Pour un mélange binaire le nombre de paramètres indépendants est égal à deux (puisque les concentrations des constituants ne sont pas indépendantes mais sont liées entre elles par la condition de normalisation). Aussi le diagramme d'état est-il bidimensionnel. A titre d'exemple on a représenté sur la figure 140 le diagramme du mélange eau-phénol. La ligne MAK correspond à la solution saturée d'eau dans le phénol et la ligne NBK à la solution saturée de phénol dans l'eau. Les points se trouvant à gauche de la courbe MAK représentent des solutions non saturées de l'eau dans le phénol et ceux se trouvant à droite de la courbe NBK représentent des solutions non saturées de phénol dans l'eau. La région se trouvant sous la courbe MKN est le domaine où coexistent deux phases — la solution saturée d'eau dans le phénol et la solution non saturée de phénol dans l'eau. La première de ces phases étant plus lourde descend au fond du vase et la seconde, plus légère, surnage. A 66 °C les deux courbes MAK et NBK se rejoignent au point K. Au-dessus de ce point le phénol et l'eau sont miscibles en toutes proportions. La température du point K est dite *température critique de miscibilité*.

En tout point C du domaine binaire (fig. 140) le rapport entre les masses des solutions saturées m_{phe} du phénol dans l'eau et m_{eph} de l'eau dans le phénol est donné par la « *règle du levier* ». Selon cette règle le point C divise le segment de droite horizontale AB en deux parties dont les longueurs sont inversement proportionnelles aux masses des solutions saturées correspondantes, i.e.

$$\frac{m_{\text{phe}}}{m_{\text{eph}}} = \frac{AC}{CB}.$$

Posons que m_{phe} et m_{eph} représentent les masses relatives des solutions correspondantes au point C. On a alors $m_{\text{phe}} + m_{\text{eph}} = 1$. La teneur relative en phénol de la solution saturée de phénol dans l'eau correspond au point B; elle est numériquement égale à la longueur du segment HB. La teneur en phénol de la solution saturée d'eau dans le phénol est donnée par la longueur du segment HA. Ainsi la quantité relative de phénol au point C est égale à

$$m_{\text{phe}} \cdot HB + (1 - m_{\text{phe}}) \cdot HA.$$

D'autre part cette même quantité est donnée par la longueur du segment HC. En égalant les deux expressions on obtient

$$m_{\text{phe}} = \frac{HA - HC}{HA - HB} = \frac{AC}{AB},$$

d'où

$$m_{\text{eph}} = 1 - m_{\text{phe}} = \frac{AB - AC}{AB} = \frac{BC}{AB}.$$

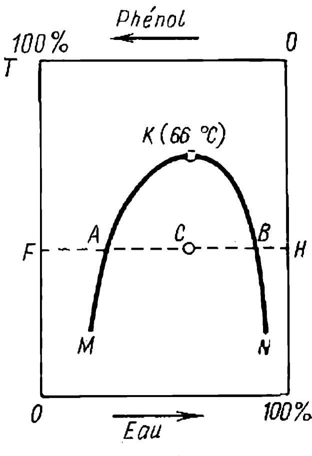


Fig. 140

En divisant membre à membre on trouve le résultat voulu.

Il existe des liquides pour lesquels la région de miscibilité illimitée se trouve au-dessous d'une certaine température (*température de miscibilité critique inférieure*). Un exemple en est donné par les mélanges triéthylamine [$N(C_2H_5)_3$] et eau (fig. 141).

Le cas le plus général de miscibilité mutuelle de deux liquides a été étudié avec le mélange nicotine-eau. Il existe pour ce système *deux* températures de miscibilité critiques: le point K_2 de plus basse température et le point K_1 de plus haute température (fig. 142). Au-dessous de 61 °C et au-dessus de 208 °C les deux liquides sont miscibles en toutes proportions, tandis qu'aux températures intermédiaires le mélange se scinde en deux phases — la phase aqueuse riche en eau et la phase de nicotine à plus forte teneur en ce composant.

Notons que pour la majorité des systèmes on n'atteint pratiquement jamais les températures de miscibilité critiques, de sorte que dans toutes les conditions expérimentales la miscibilité est soit limitée, soit illimitée. Généralement on n'atteint pas la température critique inférieure du fait de la solidification de l'un des constituants du mélange et la température critique supérieure est inaccessible par suite de l'ébullition.

7. Il est rare que les corps solides se dissolvent dans d'autres corps solides. La majorité des corps solides sont mutuellement immiscibles, mais il existe des exceptions à cette règle générale. Il

existe des corps solides capables de former des solutions dans d'autres corps solides. Ces solutions sont appelées *solutions solides*. Le plus souvent on a affaire à des solutions solides d'éléments chimiques. Certains éléments sont mutuellement miscibles en toutes proportions, par exemple or et argent, cuivre et argent. On connaît deux types de solutions solides: les *solutions d'insertion* et les *solutions de substitution.*

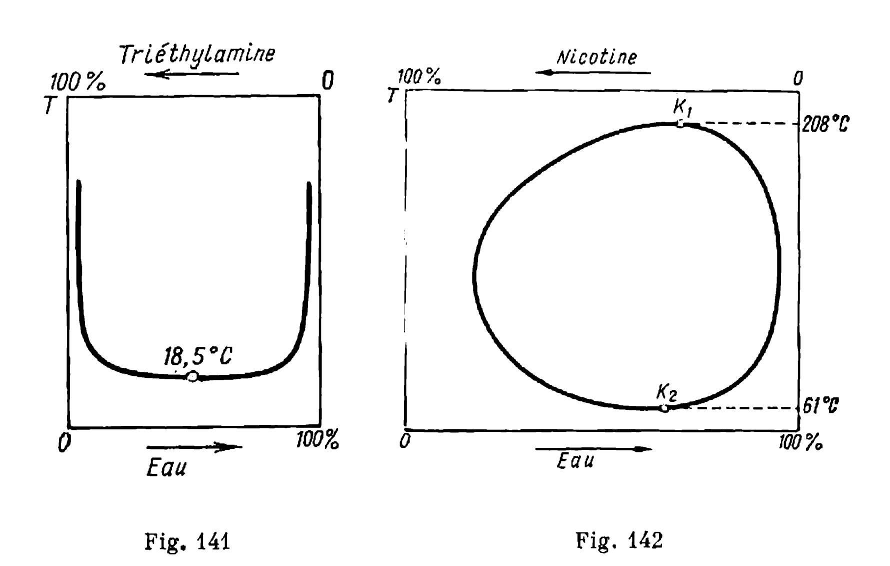


Fig. 141 Fig. 142

Dans les solutions d'insertion les atomes du soluté viennent se placer en positions interstitielles et déplacent légèrement les atomes de leurs positions aux nœuds du réseau du solvant. Il est évident que ce cas ne se réalise que si les atomes du soluté sont plus petits que les atomes du solvant. C'est le cas de la plupart des solutions de carbone, par exemple la solution de carbone dans le fer dénommée austénite.

Les solutions de substitution sont beaucoup plus fréquentes. Ici les atomes du soluté déplacent de leurs positions un certain nombre d'atomes du solvant et occupent les nœuds libérés du réseau. Ainsi une partie des nœuds du réseau cristallin sont occupés par les atomes du solvant et une autre partie par les atomes du soluté. La majorité des alliages solides des métaux, par exemple les alliages or-argent, sont des solutions solides de substitution. Les solutions des composés chimiques sont toujours des solutions de substitution car les molécules des composés chimiques sont trop grandes pour se placer en positions interstitielles dans un réseau cristallin.

PROBLÈME

Montrer qu'à une seule et même température une vapeur saturée doit avoir même composition et même pression au-dessus d'une solution saturée d'un liquide 1 dans un liquide 2 et au-dessus d'une solution saturée du liquide 2 dans le liquide 1.

Indication. Considérer un vase communiquant dont une des branches contient une solution et la deuxième branche contient l'autre solution. Négliger la différence des tensions de vapeur saturée au niveau des liquides, déterminée par la force de pesanteur.

§ 124. Osmose et pression osmotique

1. Considérons deux solutions qui sont séparées l'une de l'autre par une paroi poreuse se laissant traverser par les molécules du solvant et de la substance dissoute. Si les concentrations de cette dernière sont différentes de part et d'autre de la paroi poreuse, on assistera à un passage des molécules de l'une des solutions dans l'autre. A l'échelle macroscopique ce transfert de molécules se poursuivra jusqu'à ce que les concentrations des deux solutions deviennent égales.

Il existe des parois poreuses qui sont perméables aux molécules du solvant mais imperméables aux molécules de la substance dissoute; on les appelle *parois semi-perméables*. Sont semi-perméables les tissus d'origine végétale ou animale. Pour les expériences physiques on utilise de préférence les parois semi-perméables artificielles telles que les membranes semi-perméables en ferrocyanure du cuivre $[Cu_2Fe(CN)_6]$ que l'on prépare en faisant réagir les solutions de sulfate cuivrique et de ferrocyanure de potassium:

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4.$$

Ces parois sont perméables aux molécules d'eau mais ne le sont pas pour de nombreuses substances dissoutes, le sucre par exemple. Les membranes ainsi obtenues sont cependant très fragiles, aussi dépose-t-on généralement le ferrocyanure de cuivre sur les parois de pots en argile ou en porcelaine à pores fins. Pour y arriver on remplit le pot d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ et on immerge ensuite le pot dans une solution de $CuSO_4$. C'est le procédé employé par Pfeffer (1845-1920) pour préparer des parois semi-perméables qu'il utilisa pour réaliser la première étude systématique des lois de la pression osmotique.

Lorsqu'une solution est séparée d'un solvant pur par une paroi semi-perméable, celle-ci est traversée par les molécules du solvant pur qui pénètrent ainsi dans la solution. Ce phénomène est appelé *osmose*. Du fait de l'osmose apparaît une différence de pression entre la solution et le solvant pur. Lorsque cette différence de pression atteint une certaine valeur limite l'osmose cesse. Cette différence de pression est la *pression osmotique*. L'osmose se manifeste

lorsque deux solutions de concentrations différentes sont séparées par une paroi semi-perméable.

Par exemple, si on remplit d'alcool une vessie animale, qu'on en ficelle l'extrémité et qu'on la plonge dans de l'eau, la vessie commence à gonfler et peut même éclater sous l'action des forces de pression osmotique. Mais si on remplit la vessie d'eau et qu'on la plonge dans l'alcool, le volume de la vessie se contracte. Ces résultats découlent de ce que les parois de la vessie sont perméables à l'eau mais ne le sont pas à l'alcool. On observera des effets analogues de gonflement et de rupture des enveloppes lorsqu'on immerge dans l'eau des graines de fruits et de légumes. Ce sont ces effets qui expliquent la « vivication » des fleurs fanées lorsqu'on les immerge dans l'eau.

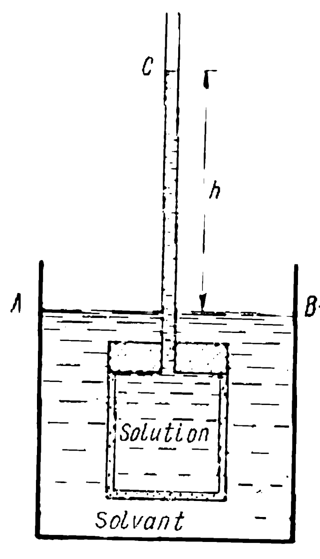


Fig. 143

2. Le mécanisme de l'osmose ainsi que celui du fonctionnement des membranes semi-perméables ne sont pas encore complètement élucidés. Selon l'une des théories, le passage des molécules du solvant à travers une paroi semi-perméable s'effectue grâce à leur dissolution préalable dans la substance de la paroi. Ce processus manifeste un effet de saturation par rapport au solvant pur, mais avant que soit atteinte cette saturation la solution du liquide dans la substance de la paroi est déjà sursaturée par rapport à la solution se trouvant de l'autre côté de la paroi (cette solution est en effet appauvrie en solvant du fait de la présence de la substance dissoute). La paroi commence alors à céder à cette solution une partie du liquide qu'elle renferme en solution et dissout de nouvelles quantités de solvant pur. La substance dissoute ne passe pas à travers la paroi parce qu'elle y est insoluble. Ainsi la semi-perméabilité de la paroi résulterait non pas des dimensions des pores, mais de la différence de solubilité des substances avec lesquelles elle est en contact.

3. Les dispositifs servant à la mesure de la pression osmotique sont appelés *osmomètres*. La figure 143 représente le schéma de l'appareil qu'utilisa Pfeffer dans ses recherches sur la pression osmotique (1877). Dans les pores d'un vase en terre à potier on dépose du ferrocyanure de cuivre par le procédé décrit plus haut. On remplit ce vase d'une solution aqueuse de la substance étudiée, du sucre par exemple.

L'embouchure du vase est fermée par un bouchon bien ajusté dans le centre duquel est introduit un long tube vertical. Lorsqu'on immerge le vase dans de l'eau pure, celle-ci commence à pénétrer à l'intérieur du vase à travers les parois semi-perméables. Lorsque le niveau du liquide aura atteint une certaine hauteur dans le tube vertical, l'eau cessera de pénétrer dans le vase, car la pression hydrostatique de la colonne liquide se trouvant dans le tube central s'y oppose. C'est le poids de cette colonne liquide comprise entre les niveaux AB et C qui sert de mesure de la pression osmotique: $P_{osm} = \rho g h$, ρ étant la densité de la solution et h la hauteur de la colonne liquide.

4. Il est facile de mettre en évidence l'origine de la pression osmotique. Comme le solvant passe facilement à travers la paroi semi-perméable, à l'état d'équilibre les nombres de molécules du solvant bombardant la paroi des deux cotés doivent être égaux. Se compensant mutuellement, ces chocs n'exercent donc aucune pression sur la paroi. Mais les chocs des molécules du soluté ne sont pas compensés par des chocs moléculaires dirigés en sens inverse, et ce sont eux qui déterminent l'apparition d'une pression osmotique.

Il est facile de calculer la pression osmotique créée par une solution diluée. D'après le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique parmi les degrés de liberté, la vitesse de mouvement thermique des molécules ne dépend que de la température. A une même température cette vitesse est la même pour les gaz et pour les liquides. D'autre part, si la solution est diluée, le nombre de chocs des molécules du soluté contre la paroi sera égal au nombre de chocs produits par un gaz parfait ayant même concentration de molécules. La pression des molécules du soluté, i.e. la pression osmotique, sera donc la même que celle du gaz parfait. Ainsi

$$P_{osm} = \frac{NkT}{V} = \nu \frac{RT}{V}, \qquad (124.1)$$

où N et ν sont les nombres de molécules et de moles du soluté dans le volume V de la solution. La formule (124.1) montre que *dans les solutions diluées la pression osmotique est régie par les mêmes lois que celles qui définissent la pression des gaz parfaits.* Cette loi fut établie par Van't Hoff (1852-1911) sur la base des expériences de Pfeffer.

La valeur de la pression osmotique des solutions diluées ne dépend pas de la nature du solvant et de la substance dissoute, n'étant fonction que de la concentration volumique molaire du soluté. Par exemple, si un litre de solution contient une mole de substance dissoute, d'après la formule (124.1) la pression osmotique

à 15 °C sera égale à

$$P_{osm} = \frac{288 \cdot 0{,}0821}{1} = 23{,}7 \text{ atm.}$$

Cet exemple montre que la pression osmotique est assez importante. Cependant les parois du vase n'y sont pas soumises, car la pression osmotique est également appliquée à la surface libre du liquide. Le liquide est donc soumis à des forces d'extension qui compensent la pression osmotique. Ainsi les parois du vase ne sont soumises qu'à l'action de la pression hydrostatique.

Dans les solutions d'électrolytes les molécules des substances dissoutes se dissocient en ions. De ce fait la pression osmotique résultante est plus grande que celle calculée par la formule (124.1) qui ne tient pas compte de la dissociation. Mais si on entend par N le nombre total de particules du soluté (ions de signes opposés et molécules neutres), la formule (124.1) donnera des résultats corrects (pour les solutions diluées). Les ions et les molécules neutres peuvent se solvater ou s'hydrater, mais comme cette circonstance ne modifie pas le nombre total des particules produisant la pression osmotique, la formule (124.1) reste toujours valable.

En chimie la formule (124.1) est utilisée pour déterminer les poids moléculaires des composés chimiques qui ne peuvent être vaporisés, par exemple les protéines et les polymères.

5. L'osmose joue un rôle important dans les processus vitaux des végétaux et des animaux. Le métabolisme est assuré au moyen de sucs ou du sang qui sont des solutions qui baignent les parois semi-perméables des cellules. La valeur de la pression osmotique dans les cellules d'un grand nombre d'espèces végétales atteint 5 à 20 atm. C'est grâce à la pression osmotique que l'eau du sol arrive à s'élever à de grandes hauteurs dans les troncs d'arbres (eucalyptus par exemple). La pression osmotique du sang de l'homme est égale à 7,6-7,9 atm, mais la différence des pressions osmotiques du sang et de la lymphe dont dépend le transfert de l'eau entre ces liquides n'est que de 0,03 à 0,04 atm. D'une manière générale, grâce à l'existence de mécanismes compliqués de régulation, la pression osmotique dans les cellules est égale ou légèrement supérieure à celle des liquides qui les baignent. Une baisse de pression osmotique dans les cellules, par exemple à la suite d'une déshydratation de l'organisme, entraîne leur collapsus. Une diminution de la teneur en sel d'un organisme peut conduire à un gonflement et à un éclatement des cellules (choc osmotique).

§ 125. La loi de Raoult

Lorsqu'un liquide contient en solution une substance non volatile, la surface libre du liquide se comporte comme une paroi semi-perméable qui se laisse traverser librement par les molécules de

solvant, mais qui arrête les molécules de soluté. Il en découle aussitôt qu'à une température donnée la pression de vapeur saturée sera plus petite au-dessus d'une solution qu'au-dessus du solvant pur. Pour s'en rendre compte et pour calculer l'abaissement de la pression de vapeur saturée, il suffit de reprendre les raisonnements que nous avons mis en œuvre au § 118 pour étudier la dépendance de la pression de vapeur saturée avec la courbure de la surface du liquide.

Supposons que la solution soit placée dans le vase d'un osmomètre et que celui-ci soit recouvert d'une cloche (fig. 144). Notons P_0 la pression de vapeur saturée au-dessus de la surface du solvant et P celle qui règne au-dessus de la surface de la solution se trouvant dans le tube de l'osmomètre. A l'équilibre la pression de vapeur saturée régnant dans le tube doit être égale à la pression qui règne à la même hauteur en dehors du tube osmométrique. S'il n'en était pas ainsi l'osmomètre permettrait de réaliser un perpetuum mobile de seconde espèce, comme en témoignent les considérations développées au § 118. Ainsi, en négligeant la variation de la densité de la vapeur dans les limites de la hauteur h, on doit avoir $P_0 - P = \rho_v gh$. D'autre part $P_{osm} = \rho_l gh$. De là

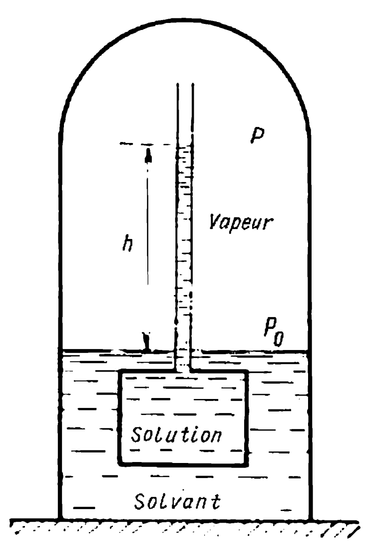


Fig. 144

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\rho_v}{\rho_l} \frac{P_{osm}}{P_0}.$$

Si la solution est diluée on peut négliger la différence entre les densités de la solution et du solvant. Dans cette approximation $\rho_v/\rho_l = n_v/n$, où n_v est le nombre de molécules de la vapeur et n celui du solvant par unité de volume. D'autre part, d'après la loi de Van't Hoff $P_{osm} = n'kT$ et d'après l'équation de Clapeyron $P_0 = nkT$ (n' est le nombre de molécules de la substance dissoute par unité de volume de la solution). A l'aide de ces relations on arrive au résultat suivant:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n'}{n} = \frac{\nu'}{\nu}, \qquad (125.1)$$

où ν' et ν sont les nombres de moles de soluté et de solvant par unité de volume de la solution. Ainsi *l'abaissement relatif de la pression*

de vapeur saturée du solvant au-dessus de la surface d'une solution faible d'une substance non volatile est égal au rapport du nombre de moles du soluté au nombre de moles du solvant. Cette loi fut établie par le chimiste français Raoult (1830-1901) et porte son nom.

§ 126. Élévation du point d'ébullition et abaissement du point de congélation des solutions

1. Soit AB la courbe de vaporisation du solvant pur (fig. 145). La courbe de vaporisation $A'B'$ d'une solution saturée d'une substance non volatile doit passer au-dessous de AB puisque la pression de vapeur saturée d'une solution est plus petite que celle du solvant pur. Notons P la pression extérieure. En la maintenant constante, élevons la température de la solution et du solvant; nous modifions ainsi leurs états suivant l'isobare AC. Aux points A et A' où l'isobare coupe les courbes de vaporisation AB et $A'B'$, le solvant pur et la solution entrent en ébullition. Notons T et T' les températures d'ébullition. Nous voyons qu'*à une pression donnée la température d'ébullition T' de la solution est plus grande que la température d'ébullition T du solvant.*

Pour calculer T' faisons passer par le point A' l'isotherme $A'D$. Cette isotherme coupe la courbe de vaporisation du solvant pur en un point B auquel correspond une pression P'. Il est clair que T' est la température d'ébullition du solvant pur sous la pression P'. Si la solution est faible, les côtés du triangle $AA'B$ peuvent être considérés comme rectilignes. D'après la loi de Raoult

$$\frac{P'-P}{P'}=\frac{\nu'}{\nu}.$$

Si on néglige le volume massique du liquide par rapport à celui de la vapeur, l'équation de Clapeyron-Clausius donne

$$\frac{P'-P}{T'-T}=\frac{q_{12}}{Tv_V}=\frac{q\mu P}{RT^2},$$

où q_{12} est la chaleur massique de vaporisation et μ le poids moléculaire de la vapeur du solvant. En divisant membre à membre on trouve

$$\frac{T'-T}{P'}=\frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{12}P},$$

et en négligeant la différence entre P et P' on obtient

$$T'-T=\frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{12}}. \qquad (126.1)$$

Ce résultat se laisse également écrire comme suit:

$$T' - T = \frac{P_{osm}T}{\nu\mu q_{12}}. \qquad (126.2)$$

2. En utilisant un raisonnement analogue nous allons montrer que *la température de congélation T' d'une solution d'une substance non volatile est plus petite que la température de congélation T du solvant pur.* Soit A le point triple du solvant pur (fig. 146) où se

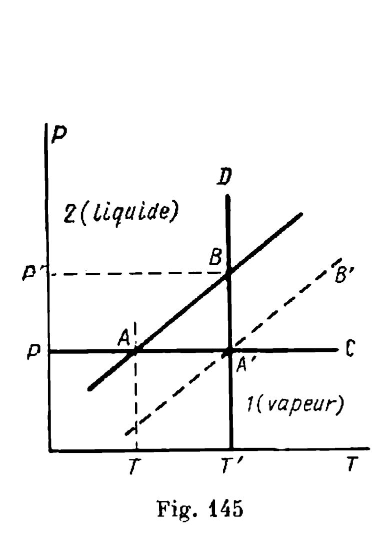


Fig. 145

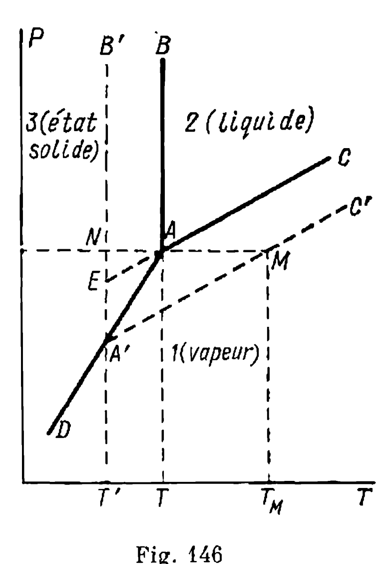


Fig. 146

coupent sa courbe de fusion AB, sa courbe de vaporisation AC et sa courbe de sublimation AD. Comme nous n'aurons affaire dans ce qui suit qu'à de petites variations de température et de pression, nous n'utiliserons que de petits segments de ces courbes que nous supposerons rectilignes. Ce qui importe est que la pente de la courbe de sublimation DA est plus grande que celle de la courbe de vaporisation AC (cf. § 116). En ce qui concerne la courbe de fusion AB, elle a une pente tellement forte ($|v_l - v_s| \ll v_v$) qu'on peut la considérer comme verticale. Cela revient à admettre que la température de fusion ne dépend pas de la pression et a partout la même valeur qu'au point triple A. Nous avons vu plus haut que la courbe de vaporisation $A'C'$ de la solution passe au-dessous de la courbe de vaporisation AC du solvant pur. Il en résulte que le point triple A' du solvant pur se trouve sur le diagramme à gauche du point triple A de la solution. En faisant passer par A' une droite verticale nous obtenons la courbe de fusion $A'B'$ de la solution. Son déplacement AN par rapport à AB définit l'abaissement du point de fusion

de la solution. D'autre part, la longueur du segment AM définit l'élévation du point d'ébullition de la solution. Il ressort du diagramme que

$$\frac{NA}{AM}=\frac{EN}{A'E}.$$

A partir des équations de Clapeyron-Clausius on trouve pour la sublimation et la vaporisation

$$\frac{A'N}{EN}=\frac{q_{13}}{q_{12}},$$

d'où

$$\frac{A'N-EN}{EN}=\frac{A'E}{EN}=\frac{q_{13}-q_{12}}{q_{12}}=\frac{q_{23}}{q_{12}}.$$

En remarquant que $AM=\frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{12}}$ et $NA=T-T'$, on obtient

$$T'-T=-\frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{23}}, \tag{126.3}$$

ou

$$T'-T=-\frac{P_{\text{osm}}T}{\nu\mu q_{23}}. \tag{126.4}$$

Selon les formules (126.2) et (126.4) *l'élévation du point d'ébullition et l'abaissement du point de congélation d'une solution ne dépendent que du nombre de moles du corps dissous par unité de volume du solvant et ne dépendent pas de la nature chimique du soluté.* Dans le cas particulier où la solution contient plusieurs substances dissoutes, les variations des températures d'ébullition et de congélation sont égales à la somme des variations de ces températures déterminées par chacune de ces substances prises individuellement. Les variations des températures d'ébullition et de congélation dépendent cependant de la nature chimique du solvant.

PROBLÈMES

1. Un gramme de sucre ordinaire $C_{12}H_{22}O_{11}$ est dissous dans 100 cm³ d'eau. Calculer l'élévation du point d'ébullition de cette solution sous la pression atmosphérique normale. A 100 °C la densité de l'eau est égale à 0,96 g·cm^{-3}.

Solution. Le poids moléculaire du sucre est égal à 342; $\nu=\frac{1}{342\cdot 10^2}$; $\mu\nu=0{,}96$; $q=539$ cal·g^{-1}; $R=1{,}98$ cal·mole^{-1}; $T=373$ K.

En portant ces valeurs numériques dans la formule (126.1) on trouve $T'-T=0{,}0156$ °C.

2. Dans le problème précédent déterminer l'abaissement du point de congélation de la solution de sucre.

Réponse. $T'-T=-0{,}0543$ °C.

§ 127. Règle des phases

1. Considérons un système thermodynamique composé de plusieurs phases. Pour caractériser la composition d'une phase il faut indiquer les quantités des substances chimiquement homogènes qui la composent. Si les phases ne sont pas en équilibre, les quantités des substances peuvent varier dans d'assez larges limites et ce indépendamment les unes des autres. Mais si le système est dans un état d'équilibre thermodynamique, il s'établit des relations quantitatives déterminées entre les substances entrant dans la composition d'une phase donnée. Il est alors superflu d'indiquer les teneurs de toutes les substances entrant dans la composition d'une phase donnée, car il suffit d'en connaître certaines seulement, les quantités des autres substances étant déterminées par les conditions de l'équilibre thermodynamique. *Le plus petit nombre de substances chimiquement homogènes qu'il suffit d'indiquer pour caractériser univoquement la composition de chacune des phases d'un système se trouvant dans un état d'équilibre thermodynamique est le nombre de constituants du système.* Ces substances sont appelées *constituants indépendants* ou *constituants* tout court. On peut fixer leurs quantités de manière arbitraire et indépendamment les unes des autres. Le choix des constituants n'est jamais univoque, car le choix des substances considérées comme constituants du système importe peu. Ce qui importe c'est leur nombre. S'il n'y a qu'un seul constituant le système est dit *à un constituant*, s'il y en a deux, le système est *à deux constituants* (système *binaire*), etc.

Considérons, par exemple, un système en équilibre composé d'eau liquide, de glace et de vapeur d'eau se trouvant à une température et à une pression données. C'est un système à un constituant comportant trois phases. Comme constituant on peut prendre la masse totale de l'eau du système, puisque les conditions de l'équilibre thermodynamique définissent de façon univoque la répartition de cette masse d'eau parmi les phases gazeuse, liquide et solide. Suivant les valeurs de P et de T il peut arriver qu'une ou deux phases soient absentes. Mais on peut tout aussi bien prendre comme constituant du système la masse totale de l'hydrogène contenu dans le système, car cela suffit pour caractériser univoquement la composition de toutes les phases du système. En effet le nombre d'atomes d'hydrogène doit être deux fois plus grand que celui des atomes d'oxygène, puisque ces atomes ne sont pas libres mais font partie des molécules d'eau H_2O.

L'étude de cet exemple peut être développée plus avant. Lorsque la température croît, les molécules d'eau H_2O se dissocient en donnant les molécules O_2 et H_2. L'hydrogène et l'oxygène se dissolvent dans l'eau liquide, la solubilité de l'oxygène y étant plus grande. En outre l'eau contient des complexes de molécules H_2O tels que

$(H_2O)_n$. Si toutes ces particules apparaissaient dans le système du fait de la dissociation et de l'association des molécules d'eau, leurs nombres dans chacune des phases auraient été fixés de façon univoque par les conditions d'équilibre, mais le système est un système à un constituant. C'est ce qui se passe pour les complexes $(H_2O)_n$, mais la situation est différente dans le cas de molécules H_2 et O_2. On peut en effet ajouter au système des quantités arbitraires d'hydrogène et d'oxygène et dans ce cas le système comportera deux constituants. On peut prendre alors comme constituants indépendants la masse totale d'hydrogène et la masse totale d'oxygène. Les conditions de l'équilibre thermodynamique permettent de déterminer de façon univoque le nombre de molécules H_2 et O_2 subsistant à l'état libre, et le nombre de molécules liées en molécules d'eau, le nombre de molécules H_2 et O_2 se trouvant en phase gazeuse et le nombre de celles qui se trouvent en solution, etc. Ainsi les conditions de l'équilibre thermodynamique définissent univoquement la composition de chaque phase du système.

Comme deuxième exemple considérons une solution aqueuse saturée d'un sel quelconque, en présence d'un dépôt solide de ce sel et de la vapeur saturée au-dessus de cette solution. En ce qui concerne la phase solide, non dissoute, nous supposerons que le sel solide ne renferme pas de l'eau en quantité arbitraire. L'eau contenue dans le sel ne peut s'y trouver qu'en quantité bien définie sous forme d'eau de cristallisation. Ce système comporte deux constituants. A l'état d'équilibre la composition de chacune des phases du système sera définie de façon univoque en fixant par exemple les quantités d'eau et de sel anhydre. La solution peut contenir des complexes de molécules d'eau $(H_2O)_n$, des ions résultant de la dissociation des molécules du sel, des hydrates, etc. Mais comme indiqué plus haut, la présence de ces particules ne modifie pas le nombre des constituants du système, puisque nous ne pouvons pas faire varier leur quantité de façon arbitraire.

Il serait difficile de formuler une règle servant à dénombrer les constituants d'un système, quoique dans les cas concrets cette question ne présente pas de difficulté majeure.

2. Chacun des constituants du système se répartit parmi les phases du système. Si les phases sont contiguës, les constituants peuvent passer d'une phase à l'autre. A l'état d'équilibre thermodynamique apparaît une répartition bien déterminée des constituants parmi les phases. Il convient donc de préciser les conditions de l'équilibre thermodynamique. Supposons que le système ait atteint l'état d'équilibre. Il importe que cet équilibre se conserve lorsqu'un des constituants passe d'une phase à une autre. Par suite on peut supposer que l'état d'équilibre se conserve tant que dans toutes les phases en présence les quantités de tous les constituants, sauf un, restent invariables, un constituant pouvant passer d'une phase à une autre.

Le système se comportera alors comme ne comportant qu'un seul constituant et on pourra lui appliquer la condition d'équilibre des phases (112.1) qui avait été établie pour un système chimiquement homogène (donc à un constituant). Ainsi, *si les phases sont contiguës, à l'état d'équilibre les potentiels termodynamiques massiques de tous les constituants doivent être les mêmes dans toutes les phases en présence.* En outre toutes les phases doivent avoir même température et même pression.

3. Notons k le nombre de constituants du système et n le nombre de phases en équilibre. On exprimera alors les conditions d'équilibre par les égalités

$$\begin{aligned} &\varphi_1^{(1)} = \varphi_1^{(2)} = \ldots = \varphi_1^{(n)}, \\ &\varphi_2^{(1)} = \varphi_2^{(2)} = \ldots = \varphi_2^{(n)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\varphi_k^{(1)} = \varphi_k^{(2)} = \ldots = \varphi_k^{(n)}. \end{aligned} \tag{127.1}$$

L'indice inférieur dénote le numéro du constituant et l'indice supérieur placé entre parenthèses celui de la phase considérée. Par exemple, $\varphi_2^{(3)}$ est le symbole du potentiel thermodynamique massique du deuxième constituant dans la troisième phase. Chacun de ces potentiels est déterminé par la composition de la phase considérée, par la température T et la pression P qui sont les mêmes en tout point du système. La composition d'une phase est définie par les concentrations des constituants qui la composent, donc par les rapports des masses de ces constituants se trouvant dans cette phase à sa masse totale. Ces concentrations ne sont pas indépendantes puisque leur somme est égale à l'unité. Par conséquent la composition des phases dépend non pas de k mais de $k - 1$ variables indépendantes. Dans n phases le nombre de ces variables indépendantes est égal à $n(k - 1)$. En y ajoutant la température T et la pression P, on obtient en tout $n(k - 1) + 2$ inconnues figurant dans les équations (127.1). Le nombre d'équations est égal à $k(n - 1)$. Pour que ces équations ne soient pas contradictoires, il faut que leur nombre ne soit supérieur à celui des inconnues, i.e. $k(n - 1) \leqslant n(k - 1) + 2$. On en tire

$$n \leqslant k + 2. \tag{127.2}$$

Ainsi *le nombre de phases pouvant coexister en équilibre ne peut dépasser le nombre de constituants que de deux.* Cette proposition due à Gibbs s'appelle *règle des phases de Gibbs.* Nous l'avons déjà démontrée au § 116 dans le cas particulier d'un système à un constituant.

La démonstration ci-dessus suppose que les $n(k - 1)$ équations du système (127.1) sont *indépendantes.* Cette assertion se laisse

justifier par les considérations suivantes. Comme le nombre d'atomes d'espèces différentes et le nombre de composés chimiques qu'ils peuvent former sont finis, il est extrêmement peu probable que parmi les fonctions $\varphi_1^{(1)}$, $\varphi_2^{(1)}$, . . . on en trouve qui soient identiques. Il est tout aussi improbable qu'il existe une relation fonctionnelle quelconque entre ces différentes fonctions. On peut négliger l'existence de telles relations pour les mêmes raisons que celles qui nient la probabilité de chocs entre les molécules gazeuses lorsqu'on les assimile à des points géométriques.

En outre la démonstration suppose que l'état physique d'une phase dépend, en plus de sa composition, de *deux* paramètres — la température T et la pression P. Si on place le système dans un champ magnétique on devra ajouter à ces paramètres encore un paramètre — l'intensité de ce champ. On obtient alors à la place de (127.2) l'inégalité $n \leqslant k+3$. D'une manière générale

$$n \leqslant k + r,$$

où r est le nombre de paramètres indépendants caractérisant l'état physique d'une phase de composition donnée. Dans ce qui suit nous ne considérerons que des cas où $r = 2$.

4. L'état physique de chacune des phases est caractérisé par $k+1$ coordonnées: la température, la pression et $k-1$ concentrations des constituants. En termes géométriques cela signifie que l'état de la phase est représenté par un point figuratif dans un espace à $k+1$ dimensions dont les axes de coordonnées servent à définir les valeurs des coordonnées ci-dessus. Cet espace est appelé *espace représentatif* et ses points sont les *points représentatifs*. Pour les systèmes à un constituant l'espace représentatif est bidimensionnel, pour les systèmes à deux constituants il est tridimensionnel et pour un nombre plus grand de constituants il sera multidimensionnel. D'autre part, le nombre total de paramètres caractérisant l'état d'un système hors d'équilibre est égal à $n(k-1)+2$. Si les n phases composant le système sont en équilibre mutuel, ces paramètres ne sont pas indépendants, étant liés par $k(n-1)$ relations. Le nombre de paramètres indépendants que l'on appelle *nombre de degrés de liberté* ou *variance* d'un système thermodynamique est $f = n(k-1) + 2 - k(n-1)$, i.e.

$$f = k + 2 - n. \qquad (127.3)$$

Il s'ensuit que l'ensemble des points de l'espace représentatif où se trouvent les n phases en équilibre forment dans cet espace un sous-espace à f dimensions. Pour un système monophasé ($n = 1$) on obtient $f = k+1$, ce qui signifie que les points représentatifs se répartissent dans un domaine à $k+1$ dimensions. Si $n = 2$ ($f = k$) les points représentatifs occupent un sous-espace à k dimensions, et pour $n = 3$ ($f = k-1$) les points représentatifs appartiennent à un sous-espace à $k-1$ dimensions, etc. Enfin pour $n = k+2$ ($f = 0$) le sous-espa-

ce des points représentatifs se réduit à un point que l'on peut appeler par analogie avec le point triple *point de multiplicité* ($k + 2$). Lorsque $f = 0$ le système est dit *invariant*; les concentrations, la température et la pression sont univoquement définies. Si $f = 1$ ($n = k + 1$) le système est dit *monovariant*, si $f = 2$ ($n = k$) il est *bivariant* et si $f \geqslant 3$ ($n \leqslant k - 1$) le système est *polyvariant.*

§ 128. Diagrammes d'état des systèmes binaires

1. Nous avons montré plus haut que l'état d'un système à plusieurs constituants pouvait être représenté par un point dans un espace à $k + 1$ dimensions, k étant le nombre de constituants du système. Sur les axes de coordonnées on porte la température T, la pression P et les concentrations de $k - 1$ constituants quelconques. On peut délimiter dans l'espace représentatif des sous-espaces d'un plus petit nombre de dimensions et dont les points correspondent à l'équilibre de deux ou de plusieurs phases. C'est ainsi qu'on arrive aux *diagrammes d'états des systèmes.* Pour $k = 1$ l'espace représentatif est un plan et pour $k = 2$ c'est l'espace tridimensionnel ordinaire. Dans ces deux cas la méthode graphique présente un caractère d'évidence géométrique et on l'utilise largement. Comme les systèmes avec $k = 1$ ont été examinés au chapitre X, on étudiera ici les systèmes pour lesquels $k = 2$ (systèmes à deux constituants ou systèmes binaires). Le diagramme d'état est alors tridimensionnel, aussi soumet-on à l'étude ses sections par les plans $T =$ const et $P =$ const. Nous examinerons ici les sections par le plan $P =$ const, ainsi que nous l'avons déjà fait au § 123 lors de l'étude de la solubilité mutuelle des substances. Pour illustrer la méthode des diagrammes d'états nous considérerons deux cas particuliers, celui de l'ébullition des mélanges liquides et celui de la fusion d'alliages solides.

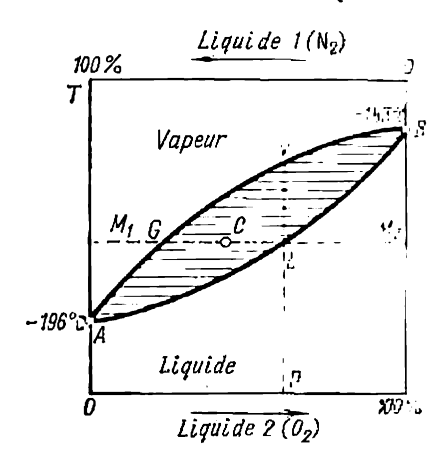


Fig. 147

2. Les lois empiriques de l'ébullition des mélanges liquides ont été établies par le chimiste russe D. P. Konovalov (1856-1929), tandis que l'étude théorique en a été faite par Gibbs. Soient deux liquides miscibles en toutes proportions. Un exemple en est fourni par l'azote et l'oxygène liquides (fig. 147). Les études expérimentales ont

montré que le diagramme d'état de ce système (plus exactement la projection du diagramme sur un plan P = const) comportait trois régions. La région hachurée correspond à un état à deux phases — le mélange liquide et sa vapeur. Cette région a pour frontière inférieure la *courbe liquidus ALB* et pour frontière supérieure la *courbe de vaporisation AGB*. Au-dessous de la courbe ALB le système ne comporte qu'une seule phase composée d'un mélange homogène de deux liquides; au-dessus de la courbe AGB le système présente également une seule phase composée d'un mélange des vapeurs des mêmes liquides. On dit couramment que c'est un diagramme en forme de « fuseau ». La droite verticale qui le limite à gauche correspond au liquide pur *1* (azote à 100 %) et la droite verticale limitant le diagramme à droite correspond au liquide pur *2* (oxygène à 100 %). Coupons notre « fuseau » par la droite horizontale M_1GCLM_2. Au point L le système est une solution liquide dont les teneurs en liquides *1* et *2* sont dans un rapport égal à celui des segments M_2L et M_1L. Au point G le système est à l'état gazeux, les quantités des gaz *1* et *2* étant proportionnelles aux longueurs des segments M_2G et M_1G. Enfin au point C on a un mélange de liquide et de gaz. Le rapport des masses d'azote et d'oxygène y est égal au rapport des longueurs des segments M_2C et M_1C et le rapport des masses de liquide et de gaz est égal au rapport des longueurs des segments GC et LC respectivement (règle du levier).

Examinons comment évolue le processus d'ébullition du liquide. Supposons d'abord qu'on chauffe le liquide dans un récipient fermé, par exemple dans un cylindre muni d'un piston mobile soumis à une pression extérieure constante. Les vapeurs qui se forment ne quittent pas le système de sorte que sa composition chimique reste constante. Par conséquent la transformation qui se produit au chauffage est représentée par la droite verticale DLV. Au point L le liquide entre en ébullition. Si l'apport de chaleur se poursuit, la température d'ébullition s'élève et simultanément la quantité de vapeur augmente. Au point V où il n'y a que de la vapeur, l'ébullition cesse. Ainsi les mélanges liquides n'ont pas de point d'ébullition défini. A composition et pression constantes, tous les points d'ébullition se trouvent répartis le long du segment LV de la droite verticale et à chaque point d'ébullition correspond un rapport bien déterminé des quantités de vapeur et de liquide.

Supposons maintenant qu'on chauffe le mélange liquide dans un récipient ouvert, de sorte que la vapeur qui se forme s'échappe du système. Lorsqu'on atteint le point L, le liquide recommence à bouillir, mais à la température du point L l'état de la vapeur saturée du mélange sera représenté non par le point L, mais par un point G se trouvant à gauche du point L. Cela signifie que la vapeur saturée contient une plus grande quantité d'azote que le mélange du point L. La vapeur qui se forme étant saturée, le système perd relativement

plus d'azote que d'oxygène, de sorte qu'à l'échauffement le liquide s'enrichit en oxygène. L'échauffement s'effectue le long du segment *LB*. Lorsqu'en fin de compte on atteint le point *B*, le système ne contient plus que de l'oxygène. Cet effet constitue la base du processus de *rectification*, i.e. de la séparation des mélanges de deux ou de plusieurs liquides. Pour réaliser la rectification, le mélange liquide est soumis à une succession de vaporisations du liquide et de condensations de la vapeur produite.

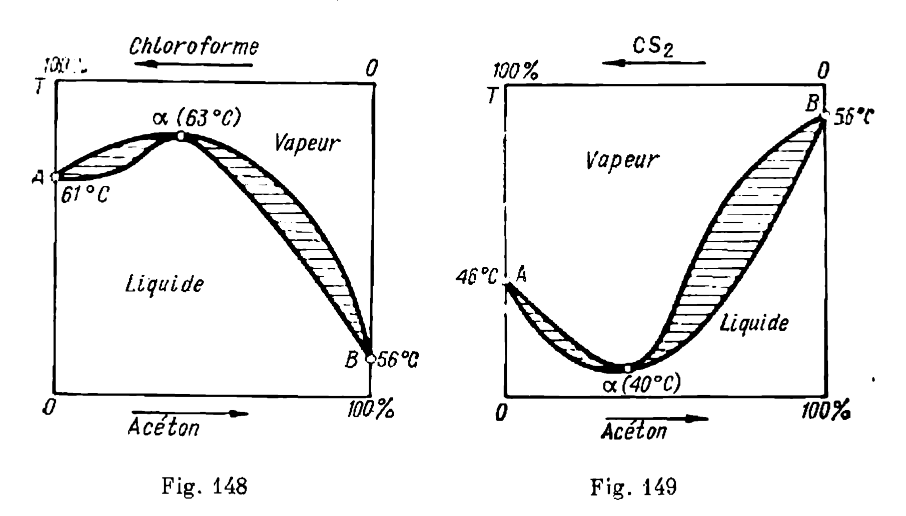


Fig. 148 Fig. 149

Comme le nombre des mélanges binaires des liquides organiques et non organiques se comportant conformément à ce type de diagramme est très grand, on peut dire que les diagrammes en forme de « fuseau » sont usuels pour les mélanges liquides. C'est le cas notamment des substances de compositions chimiques semblables (mélanges benzène-toluène, hexane-octane, alcools méthylique et éthylique, etc.).

3. On connaît cependant des diagrammes d'états d'autres types, représentés sur les figures 148 et 149. Par exemple, les mélanges d'acétone et de chloroforme, d'eau et d'acide nitrique sont caractérisés par des diagrammes dont les courbes de liquéfaction et de vaporisation présentent un maximum en un point α où les courbes se touchent. Dans le cas des mélanges d'acétone et de sulfure de carbone, d'eau et d'alcool éthylique, ces courbes présentent un minimum où elles se confondent. Ce dernier type de diagramme est plus fréquent que les diagrammes avec un maximum. Aux points de contact α des deux types de diagrammes le liquide et la vapeur coexistants ont même composition. Les mélanges dont la composition correspond au point α sont dits *mélanges azéotropes*.

Supposons que le mélange liquide est chauffé dans un récipient ouvert. Si c'est un mélange azéotrope, il possède une température d'ébullition bien définie et se vaporise à l'ébullition tout entier, comme le ferait un corps chimiquement pur. Si le mélange n'est pas azéotrope, dans le cas où son diagramme est du type de la figure 148, son ébullition modifie sa composition jusqu'à ce que le point figuratif atteigne le point α, ce quelle qu'en fût la composition initiale.

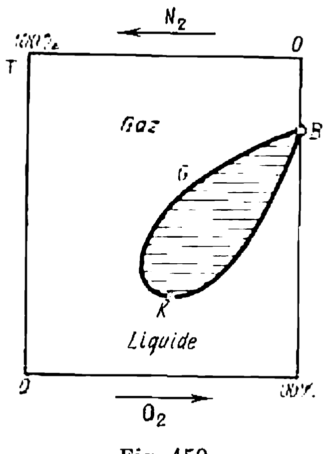



Fig. 150

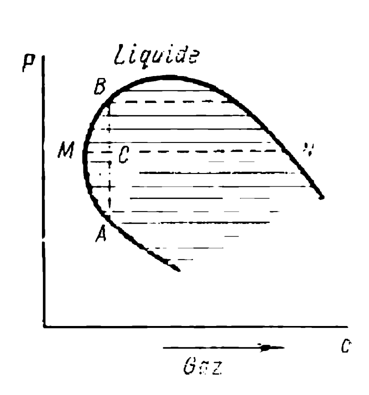


Fig. 151

Ainsi l'ébullition conduit à l'obtention d'un mélange azéotrope de liquides dont l'ébullition se poursuit comme celle d'un liquide chimiquement homogène. Dans le cas du diagramme de la figure 149, l'échauffement du mélange liquide donne lieu au déplacement du point figuratif soit dans la position B, soit dans la position A suivant que la composition initiale du mélange se trouvait à droite ou à gauche du point α.

4. Le diagramme d'état du système azote-oxygène représenté sur la figure 147 a la forme d'un fuseau à la pression atmosphérique. Si on augmente la pression extérieure, la forme du diagramme ne sera pas modifiée jusqu'à ce que soit atteinte la pression critique de l'azote égale à 33,5 atm (la pression critique de l'oxygène est plus élevée et égale à 49,7 atm). A partir de cette pression il devient impossible de séparer les phases liquide et gazeuse de l'azote pur. Par conséquent la partie de gauche du fuseau doit se détacher de la droite verticale correspondante et le diagramme d'état a alors la forme de la figure 150. Les courbes de liquéfaction et de vaporisation se rejoignent en un point K dit *point critique*. L'existence de ce point signifie que la séparation d'un mélange en une phase liquide et une phase gazeuse n'est possible que pour les états se trouvant à l'intérieur de la boucle $BGKB$. En dehors de cette boucle il ne peut y avoir deux pha-

ses, de sorte que la distinction entre liquide et gaz devient ici indéterminée.

Notons à ce propos un effet spécial se manifestant lors de la condensation des mélanges gazeux. Il est plus commode d'utiliser ici le diagramme P, c (c — concentration). Considérons la partie du diagramme P, c entourant le point critique (fig. 151). Avec les variables P et c la région à deux phases se trouve au-dessous et non pas au-dessus du point critique. Lorsqu'on soumet le système à une compression isotherme, son état varie suivant la droite verticale AB. La condensation du mélange gazeux débute au point A où la quantité du liquide est encore égale à zéro. A mesure que la compression progresse, la quantité de liquide augmente. Au point C le rapport des quantités de liquide et de vapeur est égal au rapport des longueurs des segments MC et CN. Mais si on poursuit la compression du mélange, la quantité de liquide diminue et au point B il n'en reste plus. Cet effet est appelé *condensation inverse.*

5. Considérons maintenant les diagrammes d'états des mélanges solides et liquides. Le diagramme peut alors avoir la forme d'un fuseau (par exemple pour les systèmes Ag-Au, Cu-Ni, AgCl-NaCl), présenter un minimum (Cr-Fe, Ti-Zr, LiCl-NaCl) ou un maximum (Na_2SO_4-$CaSO_4$, stéarine-palmitine). Les considérations développées ci-dessus pour les mélanges liquides et gazeux sont applicables à ces divers diagrammes. Par exemple, la figure 152 représente le diagramme d'état des alliages or-argent. La région se trouvant au-dessus de la courbe supérieure correspond à l'état liquide et la région se trouvant au-dessous de la courbe inférieure correspond à l'état solide. La région hachurée comprise entre ces deux courbes correspond à deux phases coexistantes — la phase liquide et la phase solide. Lorsqu'on échauffe un alliage solide, la fusion commence dès qu'on atteint un point de la courbe A. A mesure que la température croît, la quantité du mélange liquide augmente et au-delà de la courbe B tout le mélange est liquide. Pour une composition donnée de l'alliage, ses points de fusion s'étalent sur un intervalle fini de températures et à chaque point de fusion correspond un rapport déterminé des quantités des phases solide et liquide.

6. L'allure du diagramme est tout autre pour le système bismuth-cadmium (fig. 153) ou pour le système plomb-antimoine. Le propre de ces systèmes est qu'ils ne forment pas de cristaux mixtes. Les points A et B sont les points de fusion du cadmium et du bismuth purs. Lorsqu'on ajoute du bismuth au cadmium le point de solidification de la solution liquide bismuth-cadmium s'abaisse. A mesure que la teneur en bismuth augmente la température de solidification du mélange liquide diminue (courbe descendante). Il en va de même pour la courbe de solidification de la solution liquide du cadmium dans le bismuth. Ces deux courbes se coupent au point O dit *point eutectique.* La région se trouvant au-dessus de la courbe AOB corres-

pond au mélange liquide homogène de cadmium et de bismuth. La région se trouvant au-dessous de la droite horizontale *MON* correspond à un système à deux phases — cristaux de cadmium et cristaux de bismuth. La région délimitée par la courbe fermée *AOMA* correspond à un système à deux phases, l'une constituée par des cristaux de cadmium et l'autre par un bain fondu de cadmium et de bismuth.

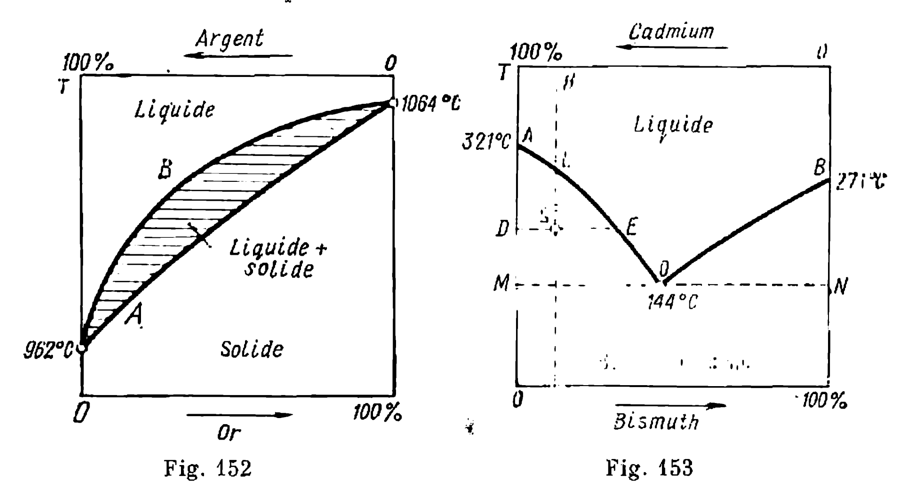


Fig. 152 Fig. 153

Le long d'une droite horizontale *DE* la composition de la phase liquide est partout la même; cette composition est donnée par l'abscisse du point d'intersection *E* de la droite *DE* avec la courbe de fusion *AOE*; sur cette courbe toute la substance est à l'état liquide. Les teneurs en phases solide et liquide en un point *S* de cette région sont données par la règle du levier: ces teneurs sont inversement proportionnelles aux longueurs des segments *DS* et *SE*. De même la région délimitée par la courbe fermée *OBNO* correspond à deux phases, l'une constituée par des cristaux de bismuth, l'autre par un bain fondu de cadmium et de bismuth.

Voyons ce qui se passe à la solidification d'un mélange liquide lorsqu'on le refroidit suivant la droite verticale *HL*. Lorsqu'on atteint le point *L* on voit apparaître les premiers cristaux de cadmium et le système s'enrichit ainsi en bismuth; sa température de solidification diminue en conséquence. Si la température baisse la solidification se poursuit le long de la courbe *LEO* jusqu'au point eutectique *O*. En ce point *O* la température cesse de s'abaisser jusqu'à ce que la totalité du liquide ne se solidifie. Au point *O* se forment des cristaux de cadmium et des cristaux de bismuth. La teneur relative en cadmium et en bismuth reste invariable durant tout le temps de la cristallisation. Le point eutectique *O* est le *point d'équilibre où coexistent trois phases*: le mélange liquide cadmium-bismuth, les

cristaux de cadmium et les cristaux de bismuth. Comme au point eutectique les deux constituants cristallisent simultanément, la masse solide qui en résulte est composée de petits cristaux de cadmium et de bismuth. Ce mélange mécanique de cristaux s'appelle *mélange eutectique*. A gauche du point eutectique et au-dessous de la droite *MN* le mélange eutectique englobe des cristaux plus gros du cadmium qui s'étaient formés plus tôt, tandis qu'à droite du point *O*, toujours au-dessous de la droite *MN*, le mélange eutectique englobe des gros cristaux de bismuth qui s'étaient formés à plus haute température.

CHAPITRE XII

SYMÉTRIE ET STRUCTURE DES CRISTAUX

§ 129. Symétrie des corps

1. La symétrie d'un corps exprime le fait que certains déplacements ramènent le corps dans une position indiscernable de sa position initiale. Ces déplacements s'appellent *opérations de symétrie*. Ils ne doivent donner lieu à aucune déformation (extension, compression, glissements, etc.) modifiant les distances entre les points du corps. On distingue les opérations de symétrie suivantes: 1) la *translation* qui est un déplacement de tous les points du corps d'une même distance; 2) la *rotation du corps* d'un angle donné autour d'un axe; 3) la *réflexion par rapport à un plan*; 4) l'*inversion par rapport à un point*; il faut ajouter enfin toutes les combinaisons possibles de ces opérations simples.

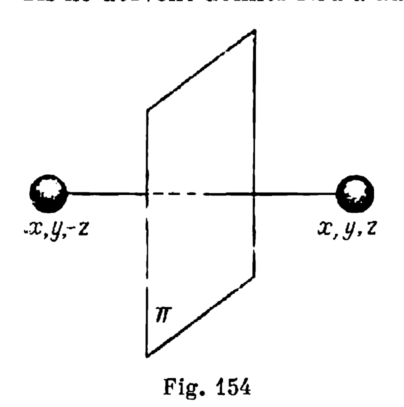


Fig. 154

On entend par réflexion du corps par rapport à un plan Π une opération qui fait passer tout point du corps en un point qui lui est symétrique par rapport à ce plan (fig. 154). Si on confond le plan Π avec le plan XY d'un système de coordonnées rectangulaires, par réflexion on transforme le point (x, y, z) en un point (x, y, $-z$). Si on fait deux réflexions ou d'une manière générale un nombre pair de réflexions par rapport à un même plan, on réalise une *transformation* dite *identique*, à la suite de laquelle le corps retrouve sa position première. Un exemple de réflexion par rapport à un plan est donné par un corps et son image virtuelle dans un miroir plan.

Toutes les opérations de symétrie peuvent être ramenées à une succession de réflexions par rapport à un plan. Ainsi la rotation d'un angle α se laisse réaliser à l'aide de deux réflexions successives par rapport à deux plans OA et OB se coupant sur l'axe de rotation O sous un angle $^1/_2\alpha$ (fig. 155). Si on éloigne l'axe de rotation à l'infini, ce qui revient à réaliser deux réflexions par rapport à deux plans pa-

rallèles, au lieu d'une rotation on obtient une translation. Si on effectue trois réflexions successives par rapport aux trois plans des coordonnées $x =$ const, $y =$ const, $z =$ const, le point initial (x, y, z) se transforme en un point $(-x, -y, -z)$, ce qui revient à une inversion par rapport à l'origine des coordonnées. Ainsi *on peut caractériser la symétrie d'un corps à l'aide d'opérations de réflexion seulement*. Cependant pour que la description soit plus claire, il est recommandé de faire appel à des opérations de symétrie complexes qui se laissent ramener à une suite de réflexions par rapport à un plan.

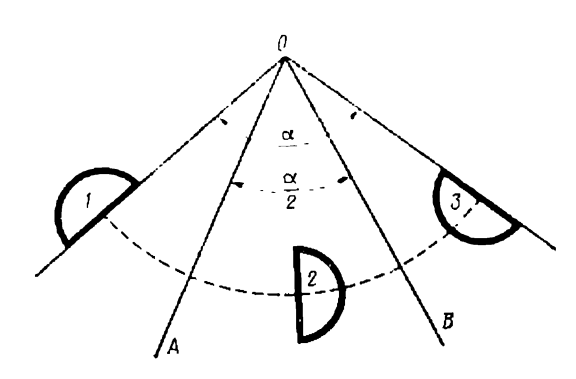


Fig. 155

Certains points géométriques, certaines droites et certains plans disposés de façon symétrique par rapport au corps sont appelés *éléments de symétrie* de ce corps. Les éléments de symétrie sont les suivants: *axes de symétrie*, *plans de symétrie*, *axes de rotation-réflexion*, *centres de symétrie*, etc. L'ensemble des éléments de symétrie d'un corps forme son *groupe de symétrie*. Les groupes de symétrie qui ne comportent que des opérations de réflexion, de rotation et d'inversion, sans aucune translation, sont appelés *groupes ponctuels*. Les groupes ponctuels laissent fixe au moins un point du corps et caractérisent la symétrie des *objets de dimensions finies* — atomes, molécules, polyèdres, etc. Les groupes de symétrie incluant en outre des translations caractérisent la symétrie d'*arrangements infinis* à structure périodique; on les appelle *groupes d'espace*.

2. Si une rotation d'un angle $\varphi_n = 2\pi/n$ $(n = 2, 3, 4, \ldots)$ autour d'un certain axe amène le corps en coïncidence avec lui-même, cet axe est appelé *axe de rotation ou axe de symétrie d'ordre n*. Dans ce qui suit nous noterons par le même symbole l'élément et l'opération de symétrie correspondante, cela afin d'alléger l'écriture. Ainsi nous noterons par le même symbole C_n l'axe de rotation d'ordre n et l'opération correspondante. Lorsque $n = 1$, le corps tourne d'un angle $\varphi_1 = 2\pi$ et se trouve ramené dans la position initiale. C'est donc une transformation identique à laquelle on ne peut attacher aucune symétrie propre. Dans le cas d'une rotation d'un angle $\varphi = p\,(2\pi/n)$, où n est un nombre entier, le corps est évidemment amené en coïncidence avec lui-même. En écrivant $\varphi = 2\pi : (n/p)$ on voit que si n est un multiple de p, l'axe de rotation C_n correspon-

dant sera simultanément un axe de rotation d'ordre inférieur n/p, soit $C_{n/p}$. C'est ainsi que l'axe géométrique AB d'un prisme hexagonal régulier (fig. 156) est un axe de rotation d'ordres 6, 3 et 2.

3. Si le corps est amené en coïncidence avec lui-même à la suite d'une réflexion par rapport à un certain plan, ce plan sera un *plan de symétrie* que l'on dénotera ainsi que l'opération correspondante par le symbole σ. Ainsi le corps humain, sans tenir compte de la dis-

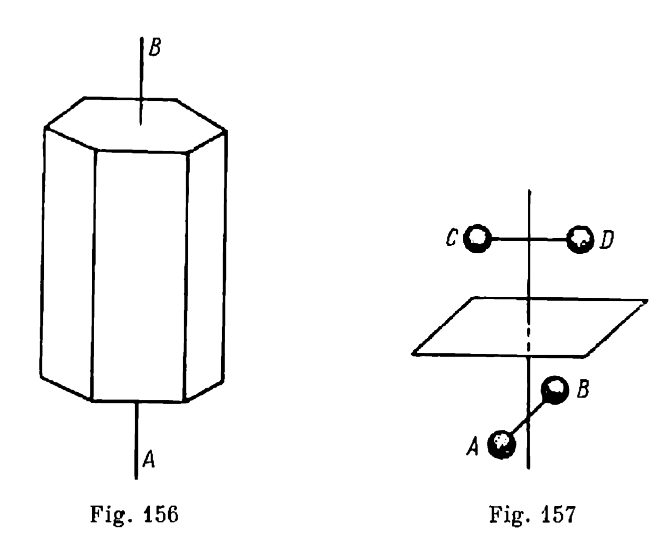


Fig. 156 Fig. 157

position des organes internes, présente un plan de symétrie qui le partage en deux parties semblables, la partie gauche et la partie droite.

L'existence dans un corps d'un axe de rotation d'un ordre quelconque n'implique nullement qu'il possède aussi un plan de symétrie contenant cet axe. Ainsi le prisme hexagonal régulier de la figure 156 possède six plans de symétrie passant par l'axe AB. Si on prend un ensemble de prismes identiques d'axe commun tournés les uns par rapport aux autres d'un angle arbitraire, l'axe de rotation subsistera toujours, mais il n'y aura plus en général de plans de symétrie passant par cet axe.

4. L'opération de symétrie consistant à faire subir au corps simultanément une rotation d'un angle $2\pi/n$ autour d'un axe fixe et une réflexion dans un plan normal à cet axe s'appelle *transformation de rotation-réflexion*. Si à la suite d'une telle opération combinée le corps est amené en coïncidence avec lui-même, l'axe correspondant s'appelle *axe de rotation-réflexion d'ordre n*. Ainsi le système des quatre points $ABCD$ représenté sur la figure 157 présente un axe de rotation-réflexion quaternaire. Il est évident que cet axe est aussi un axe

de rotation binaire. Nous dénoterons par le symbole S_n la transformation et l'axe de rotation-réflexion.

On constate aisément que si n est impair, l'axe de rotation-réflexion d'ordre n S_n ne représente pas un nouvel élément de symétrie, n'étant qu'une combinaison d'un axe de rotation d'ordre n C_n et d'un plan de symétrie σ perpendiculaire à l'axe. (Il s'ensuit qu'il suffit de ne considérer que les axes S_n d'ordres pairs.) Répétons n fois l'opération S_n. Le corps tournera d'un angle 2π et subira un nombre impair de réflexions. Or toutes ces opérations sont équivalentes à une seule réflexion dans le plan σ. Comme chacune de ces opérations amène le corps en coïncidence avec lui-même, l'opération σ fait de même. Ce résultat démontre que le plan σ est un plan de symétrie du corps. Si nous faisons subir au corps les opérations σ et S_n, il sera amené en coïncidence avec lui-même. Or comme l'ensemble des opérations σ et S_n équivaut à une rotation C_n, l'axe S_n doit être un axe de rotation d'ordre n du corps.

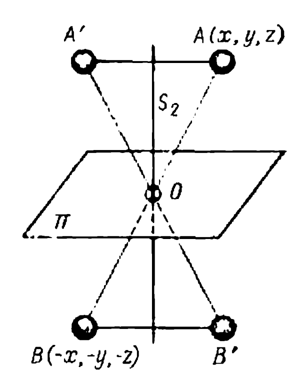


Fig. 158

5. Si à la suite d'une inversion par rapport à un point O le corps est amené en coïncidence avec lui-même, le point O est dit *centre de symétrie* du corps. Supposons qu'un corps possède un axe de rotation-réflexion binaire S_2. Démontrons que dans ce cas le point O qui est le point où l'axe S_2 coupe le plan Π est le centre de symétrie de ce corps. Une rotation de 180° autour de l'axe S_2 (fig. 158) fait passer le point A dans la position A'. Une réflexion dans le plan Π fait passer le point A' dans la position B. Comme l'axe S_2 est un axe de rotation-réflexion, dans la position B doit se trouver un point du corps identique au point A. Or comme les points A et B sont symétriques par rapport au point O, ce dernier est le centre de symétrie du corps. Ainsi, *si un corps possède un axe de rotation-réflexion de deuxième ordre, il doit posséder un centre de symétrie*. La proposition inverse est également vraie: *si un corps possède un centre de symétrie, il possède nécessairement des axes de rotation-réflexion de deuxième ordre en nombre infini.*

La figure 158 laisse apparaître aussi que les trois éléments de symétrie: le centre de symétrie, l'axe de rotation binaire et le plan de symétrie orthogonal à cet axe, ne sont pas indépendants. Dès que deux de ces éléments sont présents, le troisième existe nécessairement. Soit en effet un corps ayant un centre de symétrie et un axe de rotation binaire. Si ce corps possède un point A, du fait de l'axe de rotation il doit posséder également le point A' et comme il possède aussi un centre de symétrie, on doit y trouver les points

B et B'. Or comme les points A' et B A et B' sont symétriques par rapport au plan Π, ce plan est plan de symétrie.

6. Il peut arriver que par réflexion d'un corps par rapport à un plan on obtienne un corps identique au premier et que ces deux corps peuvent être amenés en coïncidence par des rotations. Mais il peut arriver que le corps que l'on obtient par réflexion bien que semblable au corps initial s'en distingue comme, par exemple, la

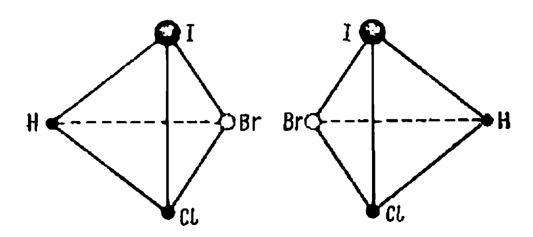


Fig. 159

main gauche se distingue de la main droite. Aucune rotation ne permettra alors de les faire coïncider. Le premier cas se réalise chaque fois que le corps est suffisamment symétrique, i.e. possède un plan de symétrie ou un axe de rotation-réflexion et en particulier un centre de symétrie. Le second cas se présente lorsque ces éléments de symétrie manquent. La chimie organique fournit de nombreux exemples de substances dont les molécules étant composées des mêmes atomes se présentent avec des configurations telles que l'une se déduit de l'autre par réflexion dans un miroir. Ces molécules sont appelées *isomères optiques* ou *stéréo-isomères*. L'effet porte le nom d'*isomérie optique* et fut découvert par Pasteur (1822-1895). Donnons-en un exemple simple. Soit une molécule de méthane CH_4; elle a la configuration d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par l'atome de carbone et les sommets par les atomes d'hydrogène. Comme la molécule de méthane possède des plans de symétrie, elle ne peut donner lieu à une isomérie optique. L'isomérie optique manquera aussi aux molécules dérivées du méthane où un atome d'hydrogène aura été remplacé par un atome de chlore, ou deux atomes d'hydrogène auront été remplacés, l'un par un atome de chlore, l'autre par un atome de brome. (Ces molécules possèdent au moins un plan de symétrie.) Mais si on remplace encore un atome d'hydrogène par un atome d'iode I on obtient la molécule de formule brute CHClBrI qui peut exister sous forme des deux isomères optiques représentés sur la figure 159 (l'atome de carbone n'y est pas représenté).

On peut se représenter les propriétés physiques de l'un des isomères comme découlant de celles de l'autre après réflexion par rap-

port à un plan. Ces propriétés ne se distinguent les unes des autres que dans la même mesure que la main gauche se distingue de la main droite. C'est ainsi qu'en solutions les isomères optiques font tourner le plan de polarisation d'une lumière de polarisation rectiligne dans des sens opposés, l'un à droite, l'autre à gauche (si la lumière se propage vers l'observateur). On dit alors que le premier isomère est *dextrogyre* et le second est *lévogyre*.

Les réactions chimiques entre les variétés dextrogyres de deux substances A et B évoluent de la même façon qu'entre les variétés lévogyres de ces mêmes substances, l'une est l'image reflétée de l'autre. L'isomère dextrogyre A réagit avec l'isomère lévogyre B tout comme l'isomère lévogyre A réagit avec l'isomère dextrogyre B. Mais l'évolution des deux premières réactions est différente de celle des deux dernières. Ces propriétés sont importantes pour la biologie, car les molécules entrant dans la composition des organismes vivants sont asymétriques et sont susceptibles de former des isomères optiques.

Soient des molécules A et B qui ne sont pas des isomères optiques, mais qui forment par réaction chimique des molécules douées d'activité optique. Deux types de réactions sont alors possibles:

$$1)\ A+B=(AB)_{\text{dextr}},\quad 2)\ A+B=(AB)_{\text{lév}}.$$

Par réflexion par rapport à un plan les molécules A et B coïncident avec elles-mêmes, l'isomère dextrogyre AB est remplacé par l'isomère lévogyre et inversement. Ces réactions deviennent

$$1)\ A+B=(AB)_{\text{lév}};\quad 2)\ A+B=(AB)_{\text{dextr}},$$

i.e. la première réaction est remplacée par la seconde et celle-ci par la première. Il s'ensuit que par combinaison de A et B on obtient autant d'isomères dextrogyres que d'isomères lévogyres.

§ 130. Les réseaux cristallins

1. La principale caractéristique des cristaux qui les distingue des liquides et des corps solides amorphes est que *les atomes, les molécules ou les ions qui les composent y sont rangés de façon périodique.* Ce rangement périodique correspond à l'*ordre à grande distance* *). Dans ce qui suit nous dirons pour raison de concision que les cristaux sont constitués par des atomes, même s'il s'agit de molécules ou d'ions. L'ensemble des atomes rangés de façon périodique forment une structure périodique que l'on appelle un *réseau cristallin.* Les points où se trouvent les atomes (plus exactement les points autour desquels ils exécutent leurs oscillations thermiques ou de zéro)

*) Dans les corps amorphes et liquides un arrangement ordonné des particules n'embrasse que les atomes voisins (ordre à courte distance).

s'appellent *nœuds du réseau cristallin*. Si nous nous attachons seulement à la périodicité de la distribution spatiale des atomes, on peut omettre leur structure interne et les assimiler à des points géométriques. C'est en adoptant ce point de vue que l'on introduit la notion de *réseau spatial*. C'est Auguste Bravais (1811-1863), mathématicien et physicien français, qui introduisit cette notion dans la cristallographie. Cette notion reçut une confirmation expérimentale indirecte en 1912 dans les célèbres expériences sur la diffraction des rayons X de Laue (1879-1960) et de ses collaborateurs Friedrich (1883-1968) et Knipping (1883-1935).

2. Pour mettre en évidence la symétrie interne des cristaux nous supposerons que les réseaux cristallins sont indéfiniment grands. La périodicité d'un réseau se manifeste dans l'existence d'une *symétrie de translation*; cela signifie qu'il existe trois vecteurs non coplanaires $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ tels qu'une translation du réseau d'un vecteur

$$\boldsymbol{T} = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3, \tag{130.1}$$

où n_1, n_2, n_3 sont des entiers quelconques (les zéros y compris), l'amène en coïncidence avec lui-même. Ces déplacements sont appelés *translations*, le vecteur $\boldsymbol{T}$ étant le *vecteur de translation*. Si on fixe les directions des vecteurs $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ et si leurs longueurs sont aussi courtes que possible, on pourra par une succession de translations élémentaires le long de ces directions reconstituer tout le réseau cristallin; les vecteurs $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ sont les vecteurs *fondamentaux* (ou *vecteurs de base*) et leur ensemble constitue la *base du réseau*. Le parallélépipède d'arêtes $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ est le *parallélépipède de base*. Si on connaît la nature et la position des atomes contenus dans une *maille*, on définit la base du réseau cristallin. Les longueurs des arêtes a, b, c sont les *périodes fondamentales du réseau*.

Si la maille renferme huit atomes occupant ses sommets mais ne contient aucun atome au milieu du volume ou au milieu de ses faces, on dit que c'est une *maille simple* ou *primitive* (fig. 160). Toutes les autres mailles ne répondant pas à cette définition sont dites *multiples*. Ces mêmes termes sont utilisés pour désigner les réseaux et les parallélépipèdes correspondants. Comme chacun des sommets d'une maille simple est commun à huit mailles, chaque maille simple ne contient qu'un seul atome. Le réseau cristallin primitif est appelé aussi *réseau de Bravais*. On peut le bâtir en partant d'un seul point auquel on applique toutes sortes de translations parallèles aux arêtes $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ du parallélépipède de base. Tout réseau cristallin composé peut être considéré comme un ensemble de réseaux de Bravais imbriqués les uns dans les autres.

3. Le choix de la base et par suite celui de la maille élémentaire n'est pas déterminé de façon unique. Démontrons-le en prenant pour exemple un réseau bidimensionnel (fig. 161). On peut prendre pour maille élémentaire par exemple les parallélogrammes *ABCD* et

$ACED$. Dans les deux cas la maille élémentaire contient le même nombre d'atomes des différentes espèces (un atome de l'espèce 1, un atome de l'espèce 2 et un atome de l'espèce 3). En général on

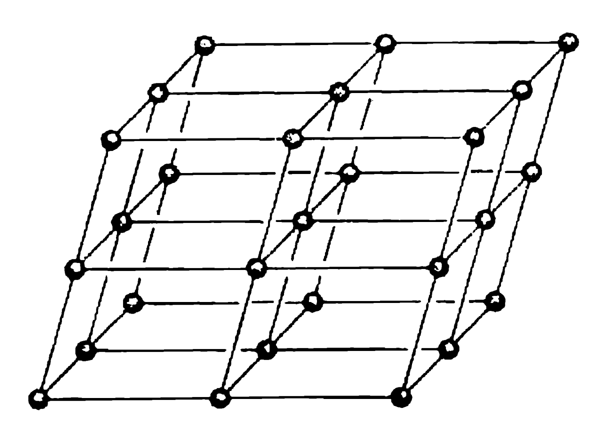


Fig. 160

peut prendre pour vecteurs fondamentaux a_1', a_2', a_3' toutes les combinaisons linéaires non coplanaires des vecteurs a_1, a_2, a_3 définis par (130.1). Les directions des vecteurs a_1', a_2', a_3' étant fixées, ce qui importe c'est que leurs longueurs soient minimales. Le nombre d'atomes de chaque espèce sera alors le même dans les deux mailles élémentaires et toutes les mailles élémentaires du réseau cristallin auront même volume. En effet le volume d'une maille élémentaire est $v = nV/N$, où n est le nombre total d'atomes dans la maille élémentaire, N le nombre d'atomes contenus dans le cristal et V le volume de ce dernier. Or la quantité nV/N ne dépend pas du choix de la base.

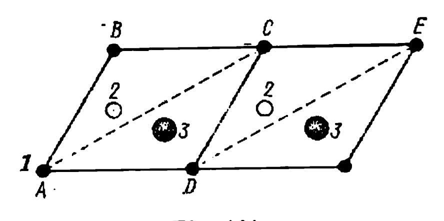


Fig. 161

4. Connaissant la forme d'un réseau spatial il n'est pas toujours facile d'en conclure si c'est un réseau primitif ou multiple. Considérons un exemple utile à la suite de notre exposé. Soit un réseau spatial primitif dont le parallélépipède de base est droit, d'arêtes a, b, c (cf. fig. 164, troisième rangée). C'est le *réseau orthorhombique* simple. Plaçons un point au milieu de chaque maille élémentaire; on obtient ainsi un *réseau orthorhombique centré*. Si on place un point au centre de chacune des faces de la maille élémentaire on obtient un *réseau orthorhombique à faces centrées*. A première vue on

pourrait penser que ces deux réseaux sont multiples; or ce sont des réseaux simples et nous allons le démontrer de façon simple.

Les nœuds d'un réseau centré peuvent être définis par les expressions

$$\boldsymbol{r} = n_1\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b} + n_3\boldsymbol{c} \tag{130.2}$$

et

$$\boldsymbol{r} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\boldsymbol{a} + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\boldsymbol{b} + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right)\boldsymbol{c}. \tag{130.3}$$

Choisissons une nouvelle base du réseau:

$$\boldsymbol{a}' = \frac{-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}}{2}, \quad \boldsymbol{b}' = \frac{\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}}{2}, \quad \boldsymbol{c}' = \frac{\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-\boldsymbol{c}}{2}, \tag{130.4}$$

ce qui revient à adopter pour vecteurs fondamentaux les vecteurs reliant un sommet d'un des parallélépipèdes aux centres de trois parallélépipèdes contigus à ce sommet. On aura alors

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}' + \boldsymbol{c}', \quad \boldsymbol{b} = \boldsymbol{c}' + \boldsymbol{a}', \quad \boldsymbol{c} = \boldsymbol{a}' + \boldsymbol{b}'$$

de sorte que (130.2) et (130.3) s'écriront

$$\boldsymbol{r} = (n_2 + n_3)\,\boldsymbol{a}' + (n_3 + n_1)\,\boldsymbol{b}' + (n_1 + n_2)\,\boldsymbol{c}', \tag{130.2a}$$

$$\boldsymbol{r} = (n_2 + n_3 + 1)\,\boldsymbol{a}' + (n_3 + n_2 + 1)\,\boldsymbol{b}' + (n_1 + n_2 + 1)\,\boldsymbol{c}'. \tag{130.2b}$$

Or ces deux expressions sont contenues dans l'équation $\boldsymbol{r} = m_1\boldsymbol{a}' + m_2\boldsymbol{b}' + m_3\boldsymbol{c}'$ si m_1, m_2, m_3 peuvent prendre toutes les valeurs entières possibles. Il en résulte que les réseaux centrés sont simples.

On peut utiliser un raisonnement analogue pour le réseau à faces centrées à condition que les nouveaux vecteurs fondamentaux soient les vecteurs reliant un sommet du parallélépipède aux centres des faces contiguës à ce sommet, par exemple

$$\boldsymbol{a}' = \frac{\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}}{2}, \quad \boldsymbol{b}' = \frac{\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a}}{2}, \quad \boldsymbol{c}' = \frac{\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}}{2}. \tag{130.5}$$

Le parallélépipède droit initial peut être choisi pour maille élémentaire du réseau orthorhombique simple, mais il ne pourra l'être pour les réseaux centrés et à faces centrées, car par translation des vecteurs fondamentaux $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ on ne peut reproduire tous les nœuds du réseau. Mais on y arrive par translation des vecteurs définis par (130.4) et (130.5). Aussi adoptera-t-on pour maille élémentaire du réseau centré celle définie par (130.4) et pour maille élémentaire du réseau à faces centrées la maille définie par (130.5).

Pour les réseaux centrés et à faces centrées les parallélépipèdes élémentaires seront en général obliques. Considérons le cas particulier où le parallélépipède droit initial se réduit à un cube (cf. fig. 164, première rangée). L'angle α entre deux vecteurs fondamentaux voisins (130.4) (angle entre les diagonales spatiales du cube) sera défini

par l'équation $\sin(\alpha/2) = 1/\sqrt{3}$, d'où $\alpha = 70°32'$. Les vecteurs de base (130.5) forment entre eux des angles égaux à 60° (angles entre les diagonales des faces voisines du cube). Ainsi les réseaux centrés et à faces centrées qui dérivent d'un réseau cubique simple seront des réseaux primitifs. Mais ils ne seront pas pour autant des réseaux cubiques simples.

5. Pour chaque réseau primitif on peut construire un parallélépipède dit *réduit* par le procédé suivant. Considérons tous les vecteurs reliant deux à deux tous les nœuds du réseau. Choisissons parmi ces vecteurs celui qui est le plus court et prenons-le pour vecteur $\boldsymbol{a}_1$, puis un autre vecteur aussi court que possible non colinéaire au vecteur $\boldsymbol{a}_1$ et que nous prendrons pour vecteur $\boldsymbol{a}_2$. Nous choisirons encore un vecteur de longueur minimale $\boldsymbol{a}_3$ non coplanaire aux vecteurs $\boldsymbol{a}_1$ et $\boldsymbol{a}_2$. Avec les vecteurs fondamentaux $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ ainsi choisis nous construisons un parallélépipède; ces vecteurs et ce parallélépipède sont dits réduits. *La caractéristique essentielle de ce parallélépipède est que c'est la maille primitive du réseau.* Pour le démontrer remarquons d'abord que les sommets de toutes les mailles occupent les nœuds du réseau. Supposons maintenant qu'il existe à l'intérieur du parallélépipède réduit un nœud M (fig. 162). Abaissons du point M la perpendiculaire MN sur la face la plus proche du parallélépipède. Abaissons du pied N de cette perpendiculaire une autre perpendiculaire NP sur l'arête la plus proche de cette face contenant le point N. Enfin relions le point P à l'extrémité O la plus proche de l'arête considérée. Il ressort de cette construction que les longueurs des segments orthogonaux MN, NP et PO ne peuvent être supérieures à la moitié de la longueur $a_3/2$ de l'arête la plus longue du parallélépipède réduit. En vertu du théorème de Pythagore $OM \leqslant \sqrt{3}\, a_3/2 < a_3$, par conséquent le vecteur $\overrightarrow{OM}$ reliant les nœuds O et M est plus court que le vecteur $\boldsymbol{a}_3$ et n'est pas coplanaire aux vecteurs $\boldsymbol{a}_1$ et $\boldsymbol{a}_2$. Or ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse que la base $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ est réduite. Des considérations analogues relatives aux réseaux linéaires et plans montrent qu'un parallélépipède réduit ne peut avoir de nœuds ni sur ses arêtes ni sur ses faces. Ce théorème montre que le parallélépipède réduit peut servir de base pour les réseaux.

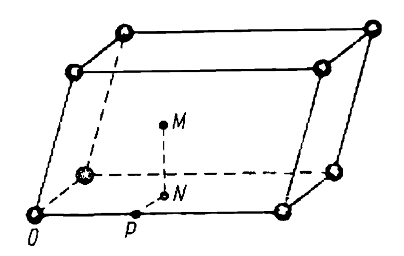


Fig. 162

6. Dans les calculs il est souvent commode d'introduire à côté du réseau spatial le concept de *réseau réciproque*. C'est un réseau auxiliaire de points dont les vecteurs fondamentaux sont en relation de réciprocité avec les vecteurs

a_1, a_2, a_3 du réseau spatial, i.e.

$$a_1^* = \frac{[a_2 a_3]}{([a_1 a_2]\, a_3)}, \quad a_2^* = \frac{[a_3 a_1]}{([a_1 a_2]\, a_3)}, \quad a_3^* = \frac{[a_1 a_2]}{([a_1 a_2]\, a_3)} \qquad (130.6)$$

(voir t. I, § 7, problème 9). Les volumes du parallélépipède de base des réseaux direct et réciproque sont liés par la relation

$$VV^* = 1. \qquad (130.7)$$

PROBLÈME

Démontrer que le réseau réciproque ne dépend pas du choix de la maille élémentaire.

S o l u t i o n. Adoptons une maille élémentaire définie par les vecteurs

$$a_1' = a_1 + n_2 a_2, \quad a_2' = a_2, \quad a_3' = a_3. \qquad (130.8)$$

Comme les volumes V des mailles définies par les deux groupes de vecteurs sont égaux, les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque sont:

$$a_1'^* = \frac{1}{V}[a_2' a_3'] = a_1^*,$$

$$a_2'^* = \frac{1}{V}[a_3' a_1'] = \frac{1}{V}[a_3 a_1] + \frac{n_2}{V}[a_3 a_2] = a_2^* - n_2 a_1^*,$$

$$a_3'^* = \frac{1}{V}[a_1' a_2'] = \frac{1}{V}[a_1 a_2] = a_3^*.$$

Dans le réseau réciproque on peut utiliser un nouvel ensemble de vecteurs fondamentaux:

$$b_1^* = a_1^*, \quad b_2^* = a_2'^* + n_2 a_1^* = a_2^*, \quad b_3^* = a_3^*.$$

Or ces vecteurs sont ceux définis par (130.6), par suite les réseaux réciproques correspondants sont les mêmes. Dans le cas général pour passer à une base différente on utilise des transformations telles que (130.8), de sorte que le résultat énoncé reste toujours valable.

§ 131. Systèmes cristallins

1. Tout réseau cristallin possède outre la symétrie de translation d'autres éléments de symétrie. Ainsi tout réseau spatial simple possède un centre de symétrie. On se rend aisément compte que dans ce cas le centre de symétrie peut se trouver soit à l'un des sommets ou au centre du parallélépipède élémentaire, soit au milieu de ses arêtes ou de ses faces. La base définit le réseau primitif de façon univoque. L'inverse n'est pas vraie car pour un réseau donné la maille élémentaire n'est pas déterminée de façon unique et on peut la définir d'une infinité de façons. De ce fait la symétrie de la maille élémentaire n'est généralement pas identique à celle du réseau auquel elle donne naissance.

2. Les corps de dimensions finies, les molécules par exemple, peuvent présenter des axes de rotation et des axes de rotation-réflexion de tout ordre. Les réseaux cristallins illimités, qu'ils soient simples ou multiples, disposant d'une symétrie de translation, se comportent différemment. *Un réseau cristallin ne peut comporter que des axes de rotation et de rotation-réflexion des 2ième, 3ième, 4ième et 6ième ordres. Aucun autre axe ne peut y être décelé.* Pour le démontrer prenons deux nœuds voisins identiques A et B d'une rangée AB de nœuds qui est la droite comprenant un nombre infini d'atomes du réseau (fig. 163).

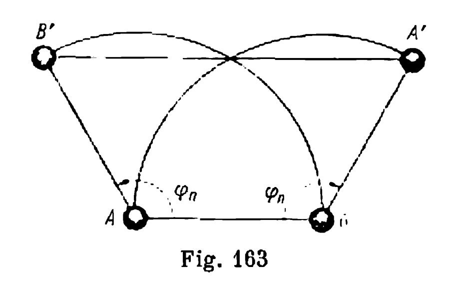


Fig. 163

Si un axe de rotation d'ordre n passe par le point A, une droite parallèle à cet axe passant par le point B sera aussi un axe de rotation d'ordre n. Fixons ces axes dans l'espace et convenons de les désigner par axes A et B. Faisons tourner tout le réseau autour de l'axe B d'un angle $\varphi \equiv \varphi_n = 2\pi/n$. L'atome qui occupait la position A passe dans la position A', le réseau tout entier est amené en coïncidence avec lui-même. La position où se trouvait l'atome A sera occupée par un atome identique. Faisons tourner le réseau autour de l'axe A du même angle φ mais dans le sens opposé. Le réseau sera amené de nouveau en coïncidence avec lui-même. L'atome qui occupait la position B se retrouvera dans la position B' et les atomes qui se trouvaient en B et A' y seront remplacés par des atomes identiques. Si les points A' et B' coïncident on aura $\varphi = 60°$ et les axes A et B seront des axes de rotation sénaires. Mais si les points A' et B' ne coïncident pas, la droite $B'A'$ correspond à une rangée de nœuds puisqu'elle est parallèle à la droite AB. Comme par définition A et B sont des nœuds identiques et voisins appartenant à la rangée AB, le segment AB est la période fondamentale des rangées AB et $B'A'$. Par conséquent la longueur $B'A'$ doit être un multiple de la longueur AB. Mais comme $B'A' = AB\ (1 - 2\cos\varphi)$, la quantité $1-2\cos\varphi$ doit être un nombre entier (le cas où elle est nulle, i.e. $\cos\varphi = {}^1/_2$, a été considéré ci-dessus). Or ceci n'est possible que si et seulement si $\cos\varphi = 0, -{}^1/_2, -1$. A ces valeurs correspondent des angles de rotation $\varphi = 90°, 120°, 180°$, donc les axes de rotation quaternaire, ternaire, binaire. En associant à chacune des rotations une réflexion par rapport à un plan, il est facile d'étendre la démonstration ci-dessus aux axes de rotation-réflexion.

3. Un réseau spatial multiple est composé de plusieurs réseaux simples (réseaux de Bravais). D'après leur symétrie tous les cristaux peuvent être rangés dans sept systèmes cristallins. Il s'agit ici de la *symétrie ponctuelle* qui inclut tous les éléments de symétrie à l'exclu-

sion des opérations de translation, i.e. le centre de symétrie, les plans et les axes de rotation de différents ordres. En fait ce classement s'effectue d'après le nombre d'axes de rotation de différents ordres que possèdent les réseaux de Bravais.

Notons que la symétrie des réseaux spatiaux ne coïncide pas nécessairement avec celle de la maille élémentaire du réseau. Bravais remarqua cependant que dans tout réseau simple, le réseau hexagonal excepté, on peut construire un parallélépipède caractérisé par les mêmes éléments de symétrie (translation exceptée) que ceux du réseau. Le plus petit de ces parallélépipèdes est la *maille de Bravais*. Si le parallélépipède se réduit à un cube, la maille de Bravais est un cube. Bravais démontra qu'il existe six types de réseaux simples (ou primitifs) dont la maille de Bravais est simple. Si on y adjoint le réseau hexagonal on obtient en tout sept types de réseaux cristallins incluant toutes les combinaisons possibles des éléments de symétrie du réseau de Bravais. Le fait de centrer les parallélépipèdes de Bravais ou leurs faces ne modifie pas la symétrie des réseaux, mais fait apparaître encore 7 autres types de réseaux de Bravais. Il existe donc 14 types de réseaux de Bravais qui se répartissent parmi sept systèmes cristallins. Nous allons définir maintenant ces systèmes et les réseaux de Bravais correspondants.

S y s t è m e c u b i q u e. Les réseaux de ce système présentent le plus haut degré de symétrie. Le parallélépipède de Bravais est dans ce cas un cube (fig. 164). On connaît trois réseaux de Bravais du système cubique: réseau cubique *simple* (que l'on note P, de primitif), réseau cubique *centré* (que l'on note I, de *innen*), réseau cubique *à faces centrées* (que l'on note F, de face). Nous avons indiqué au § 130, pt. 4 que le parallélépipède de Bravais d'un réseau cubique simple est simultanément sa maille élémentaire définie par les vecteurs fondamentaux. Pour les deux autres réseaux cubiques les parallélépipèdes fondamentaux sont obliques et présentent donc un degré de symétrie plus petit que celui du réseau. Pour ces trois réseaux cubiques la longueur de l'arête du cube de Bravais est le seul *paramètre spatial* caractéristique du réseau. Cette longueur est le paramètre de réseau que l'on note généralement a. Les réseaux cristallins du système cubique possèdent 13 axes de rotation: 6 axes binaires, 4 axes ternaires et 3 axes quaternaires. Les axes binaires relient les centres des arêtes opposées du cube de Bravais; les axes ternaires relient les sommets opposés et les axes quaternaires relient les centres des faces opposées.

S y s t è m e t é t r a g o n a l (o u q u a d r a t i q u e). Le parallélépipède de Bravais est un prisme droit à base carrée (fig. 164). A côté du réseau simple (P) on trouve le réseau quadratique centré (I). Le centrage des bases ne produit pas de nouveaux réseaux, puisqu'il conduit à la division du réseau initial en deux réseaux simples de même type que le réseau initial (fig. 165). Le

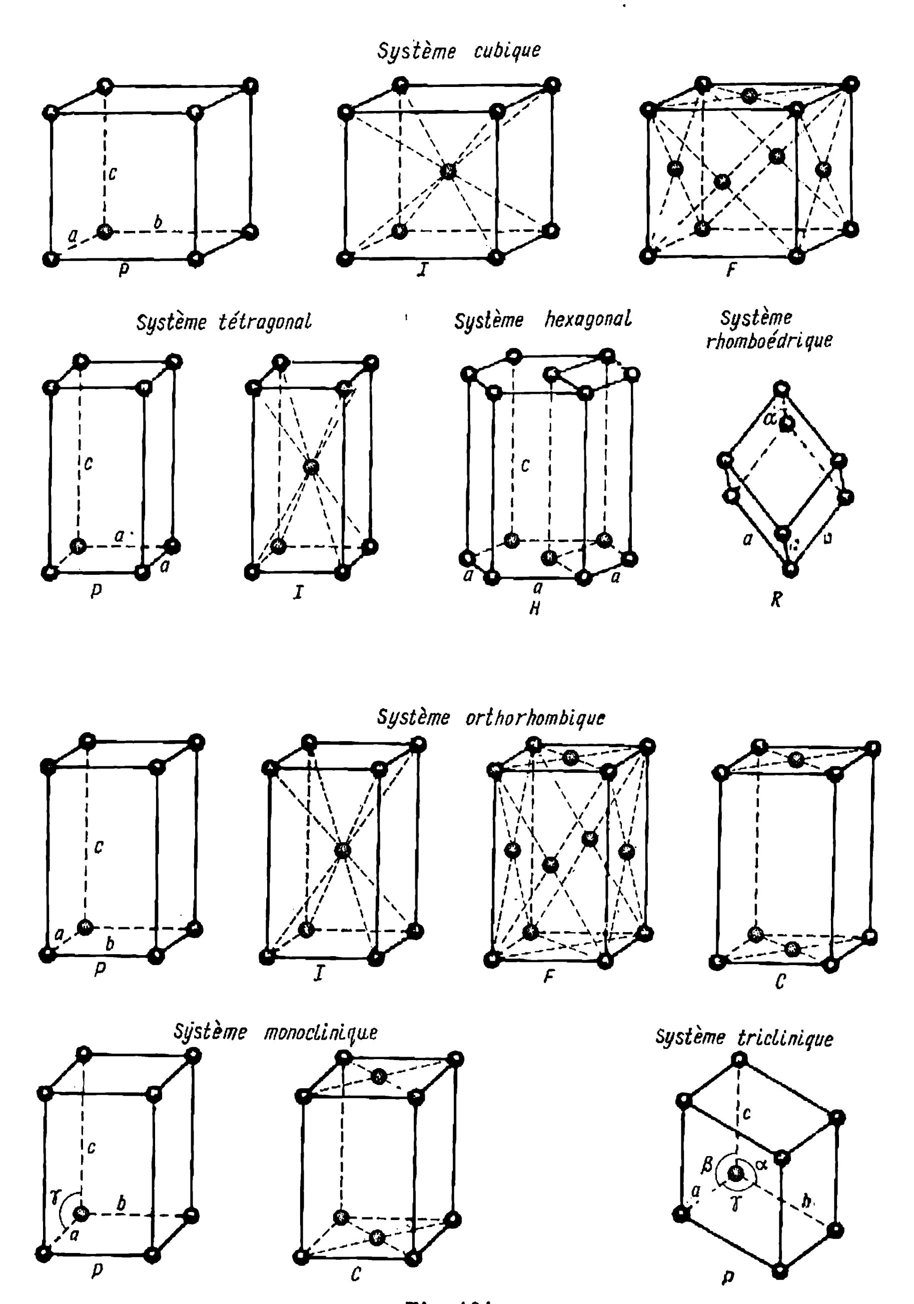

Système cubique
c
a
b
P
I
F
Système tétragonal
c
a
a
P
I
Système hexagonal
c
a
a
a
H
Système rhomboédrique
α
a
R
Système orthorhombique
c
a
b
P
I
F
C
Système monoclinique
c
γ
b
a
P
C
Système triclinique
c
β
α
a
γ
b
P

Fig. 164

centrage de toutes les faces du réseau initial ne fait que le transformer en plusieurs réseaux. Il existe donc deux réseaux de Bravais pour les systèmes quadratiques: l'un simple et l'autre centré. Ces réseaux possèdent quatre axes de rotation binaires et un axe de rotation quaternaire. Ce dernier relie les centres des bases carrées, tandis que les axes binaires relient les centres des faces latérales et les milieux

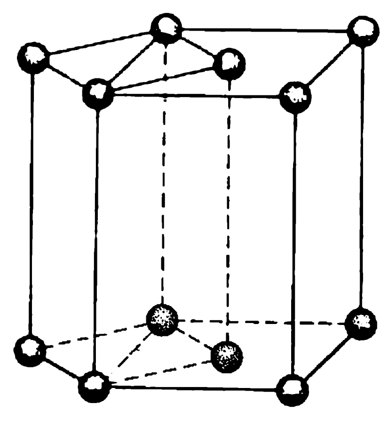


Fig. 165

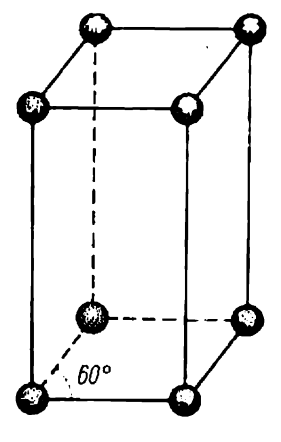


Fig. 166

des arêtes des mailles de Bravais. Un réseau tétragonal est défini par deux paramètres: la longueur a du côté de la base carrée de la maille et sa hauteur c.

Système hexagonal (le réseau est noté H). Pour les cristaux de ce système la notion de parallélépipède de Bravais est dénuée de sens. Le parallélépipède fondamental est un prisme droit à base sous forme de losange d'angle 60° (fig. 166). Or ce parallélépipède ne reflète pas la symétrie de réseau. Pour que la symétrie du réseau soit convenablement rendue on associe trois parallélépipèdes losanges afin d'obtenir un prisme hexagonal régulier. Ce dernier caractérise convenablement la symétrie du réseau hexagonal. Les nœuds occupent les sommets et les centres des bases des prismes hexagonaux. Un réseau hexagonal est défini par deux paramètres: la longueur a d'un côté de la base et la hauteur c du prisme. Le réseau H possède un axe de symétrie sénaire et six axes de rotation binaires perpendiculaires à l'axe sénaire.

Système rhomboédrique (les réseaux rhomboédriques sont dénotés par le symbole R). La maille de Bravais est un rhomboèdre que l'on peut produire par compression ou extension d'un cube le long de sa diagonale spatiale. Toutes les faces du rhomboèdre sont des losanges égaux. L'unique réseau de Bravais de ce système est simple et se trouve défini par deux paramètres: la lon-

gueur a des arêtes de la maille de Bravais et l'angle α entre ces arêtes (pour $\alpha = 90°$ le rhomboèdre se transforme en cube). Les quatre diagonales spatiales du cube sont des axes de rotation ternaires. A la suite d'une compression ou d'une extension du cube le long de l'une de ces diagonales, cette dernière reste axe de symétrie ternaire, tandis que les trois autres diagonales deviennent des axes binaires. Les sept autres axes de symétrie du cube cessent de l'être. Ainsi le réseau rhomboédrique ne possède que quatre axes de rotation — un axe ternaire et trois axes binaires.

Système orthorhombique. Le parallélépipède de Bravais est rectangle avec des arêtes de longueurs différentes a, b, c qui sont les paramètres de ce réseau. Il existe quatre types de réseaux : *simple* (P), *centré* (I), *à bases centrées* (C) et *à faces centrées* (F). Il y a trois axes de symétrie qui sont parallèles aux arêtes du parallélépipède de Bravais; ce sont des axes binaires.

Système monoclinique. Le parallélépipède de Bravais est droit et sa base est un parallélogramme arbitraire. Ce réseau est défini par quatre paramètres : les longueurs a, b, c des arêtes du parallélépipède de Bravais et l'angle β entre deux de ces arêtes (les deux autres angles sont droits). Le réseau ne possède qu'un seul axe de symétrie qui est du deuxième ordre et qui relie les centres des bases de la maille de Bravais.

Système triclinique. On ne connaît que des réseaux simples (P). Le parallélépipède de Bravais est de forme quelconque. Les réseaux de ce système présentent le plus faible degré de symétrie de tous. On n'y trouve qu'un centre de symétrie et aucun axe de symétrie. Les paramètres de réseau sont : les longueurs a, b, c des arêtes de la maille de Bravais et les angles α, β, γ entre ces arêtes.

Systèmes	Nombre d'axes de symétrie d'ordre				Nombre total d'axes de symétrie
	2	3	4	6	
Cubique	6	4	3	—	13
Quadratique	4	—	1	—	5
Hexagonal	6	—	—	1	7
Rhomboédrique	3	1	—	—	4
Orthorhombique	3	—	—	—	3
Monoclinique	1	—	—	—	1
Triclinique	—	—	—	—	—

L'appartenance d'un réseau de Bravais à l'un ou l'autre système cristallin est indiquée de façon univoque par le nombre et la nature des axes de symétrie, ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessus.

Bravais avait déduit les 14 types de réseaux de considérations purement géométriques sans faire intervenir aucun principe de phy-

sique. On peut donc dire que les réseaux de Bravais sont des réseaux *géométriquement possibles*. On les décèle tous dans la Nature mais par *observation directe* et non par des études géométriques. Cette remarque concerne aussi le paragraphe suivant.

§ 132. Groupes spatiaux et classes de symétrie

1. Les réseaux spatiaux simples que l'on trouve dans tout réseau cristallin multiple peuvent en différer notablement par leur symétrie. Soit un réseau quadratique simple dont la base est représentée sur la figure 167, *a*. Par chaque nœud passe un axe de symétrie qua-

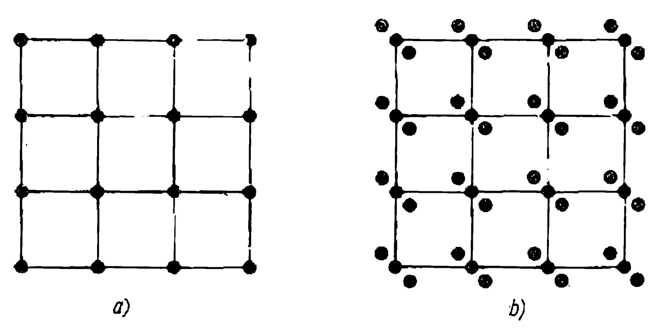


Fig. 167

ternaire, orthogonal au plan du dessin. Superposons à ce réseau deux autres réseaux simples identiques comme indiqué sur la figure 167, *b*. Si les nœuds du premier réseau simple se trouvent au milieu des nœuds des deux autres réseaux simples, l'axe quaternaire du réseau initial devient dans le réseau multiple axe binaire. S'il n'en est pas ainsi l'axe de rotation initial disparaît totalement. Dans les deux cas la symétrie diminue.

2. Il est possible que de nouveaux éléments de symétrie apparaissent dans un réseau multiple ; ce sont notamment les *axes hélicoïdaux* et les *plans de glissement*. Un axe hélicoïdal d'ordre n est une droite par rotation autour de laquelle d'un angle $2\pi/n$ et par translation de longueur définie parallèlement à cette droite le réseau est amené en coïncidence avec lui-même. A titre d'exemple on a représenté sur la figure 168 trois axes hélicoïdaux quaternaires. Le premier de ces axes est « *droit* », le suivant est « *gauche* ». Si on regarde le long d'un axe hélicoïdal dans le sens des translations, pour amener le réseau en coïncidence avec lui-même on devra dans le premier cas effectuer une rotation de 90° à droite et dans le second cas à gauche. Dans le troisième cas la rotation peut être effectuée dans les deux sens. Ainsi le quartz existe sous forme de deux variétés, l'une caractérisée par un axe hélicoïdal « droit » et l'autre par un axe hélicoïdal « gauche ».

C'est un cas particulier de l'*énantiomorphisme des cristaux*. C'est un effet analogue à celui de l'isomérie optique des molécules (cf. § 129) et consistant en ce qu'il existe des réseaux cristallins qui sont images l'un de l'autre par rapport à un miroir passant par l'axe ; ces images ne peuvent être amenées en coïncidence par aucune rotation spatiale.

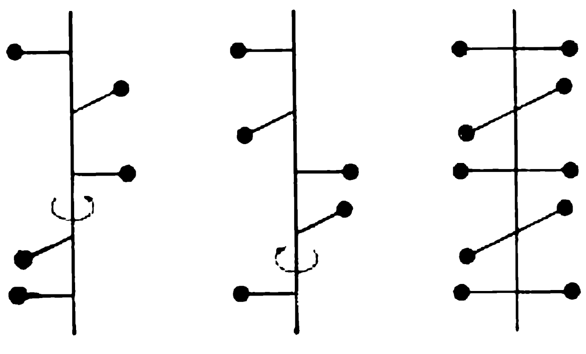


Fig. 168

De même que pour les molécules l'énantiomorphisme n'existe que pour des réseaux ne possédant ni plans, ni centres, ni axes de rotation-réflexion.

On définit le plan de glissement en considérant une réflexion sur un plan combinée avec une translation donnée dans une direction parallèle au plan, qui amènent le réseau en coïncidence avec lui-même.

3. Un réseau spatial multiple présente ainsi une symétrie de translation en plus d'autres éléments de symétrie tels les axes de rotation et hélicoïdaux, les axes de rotation-réflexion, les plans de symétrie simple et de glissement. *L'ensemble de tous les éléments de symétrie d'un réseau spatial forme son groupe spatial.* La connaissance du groupe spatial d'un cristal caractérise le plus complètement sa structure interne. En se fondant sur des considérations géométriques, E. S. Fedorov (1853-1919) démontra en 1890 qu'il ne peut exister que 230 groupes spatiaux qui se répartissent entre les systèmes cristallins de la façon suivante : cubique — 36, quadratique — 68, hexagonal — 27, rhomboédrique — 59, orthorhombique — 25, monoclinique — 13, triclinique — 2.

Parmi les 230 groupes 11 couples ne diffèrent que par le sens de rotation des axes hélicoïdaux ; ce sont les *groupes énantiomorphes.* Il semble que tous les 230 groupes ne se retrouvent pas dans la Nature puisqu'on ne peut faire correspondre aucun cristal à 53 groupes.

4. Définissons maintenant la notion de classe des réseaux cristallins. La structure atomique des substances ne se manifeste pas dans nombre de phénomènes physiques. Ces phénomènes dits *macros-*

35—01733

copiques se laissent décrire en considérant les corps comme des *milieux continus* que l'on caractérise par des *paramètres macroscopiques.* C'est le cas de la dilatation thermique des corps ou de leurs déformations.

En cristallographie *l'approche fondée sur la notion de milieu continu est un cas limite du réseau cristallin.* Les distances entre nœuds voisins ne figurent pas parmi les paramètres caractérisant les propriétés d'un milieu continu. Ces distances sont alors considérées comme des quantités infiniment petites que l'on peut négliger. Mais les rapports de ces distances sont des quantités *finies* et peuvent servir de paramètres macroscopiques des milieux continus. Soit un réseau quadratique simple. Il a pour paramètres microscopiques les longueurs a et c des arêtes de la maille élémentaire (cf. fig. 164). On peut prendre aussi pour paramètres de ce réseau la longueur a de l'arête et le rapport $\varepsilon = c/a$. En passant à un milieu continu le paramètre a s'annule et doit donc être éliminé ($a = 0$). Il ne subsiste qu'un seul paramètre macroscopique ε qui conserve une valeur finie lors du passage à la limite. Il est clair que le milieu continu auquel on aboutit ainsi sera *homogène* mais *anisotrope.*

Dire qu'un milieu est *homogène* c'est affirmer que tous ses points sont identiques. Toute translation parallèle à n'importe quelle distance et dans n'importe quelle direction amène le milieu en coïncidence avec lui-même. Il s'ensuit que dans une classification des cristaux fondée sur la symétrie de leurs propriétés macroscopiques on peut exclure les translations parallèles car elles ne sauraient révéler aucune propriété spécifique permettant de distinguer un cristal de l'autre.

Dire que le milieu cristallin est *anisotrope* c'est affirmer qu'un certain nombre de ses propriétés dépendent de la direction selon laquelle on les observe. Suivant certaines directions ces propriétés peuvent être cependant identiques. On dira alors que *le cristal considéré comme un milieu continu présente une certaine symétrie.* Si, par exemple, un réseau cristallin possède un centre, un plan et un axe de symétrie, ce dernier d'ordre n, ces éléments de symétrie se conservent à la limite où le cristal est assimilé à un milieu continu. *Le caractère spécifique des milieux continus consiste en ce que*, du fait que les arêtes du parallélépipède fondamental se réduisent à des points, *disparaît toute différence entre les axes de rotation simples et les axes hélicoïdaux ainsi qu'entre les plans de symétrie simples et les plans de glissement.* Dans un milieu continu ne subsistent que les éléments de symétrie suivants: centres et plans de symétrie, axes de rotation et de rotation-réflexion. L'ensemble de ces éléments de symétrie du réseau cristallin considéré comme un milieu continu constitue ce que l'on appelle les *classes* de symétrie. Il est évident que l'on peut déduire la classe de symétrie d'un réseau cristallin de son groupe spatial à condition d'ignorer toutes les translations et de ne pas faire

de différence entre les axes de rotation simples et les axes hélicoïdaux et entre les plans de symétrie simples et les plans de glissement.

Il peut exister 32 *classes de symétrie* qui se répartissent entre les 7 systèmes cristallins de la façon suivante: cubique — 5, quadratique — 7, hexagonal — 7, rhomboédrique — 5, orthorhombique — 3, monoclinique — 3, triclinique — 2. Parmi les différentes classes appartenant à un système donné il en est un qui présente la *symétrie complète du système* (i.e. la symétrie propre à son réseau simple).

5. Illustrons ces considérations par un exemple où l'anisotropie du cristal se reflète dans celle de ses propriétés physiques. Si le réseau est cubique, sa dilatation thermique sera la même suivant toutes les directions parallèles aux arêtes du cube. Cela signifie qu'à l'échauffement un réseau cubique reste cubique. Dans le cas d'un réseau quadratique ($a \neq c$) les coefficients de dilatation thermique seront différents suivant les directions des arêtes a et c. A l'échauffement le rapport c/a doit donc varier.

Supposons qu'à une certaine température les longueurs des arêtes c et a sont peu différentes ($a < c$). Supposons encore qu'à l'échauffement le cristal se dilate suivant l'arête c plus lentement que suivant les directions orthogonales à c. Il doit exister alors une température $T = T_c$ où les longueurs des arêtes a et c deviennent égales. Le réseau se modifie d'une façon continue et à la température T_c il ne se produit ni variation de densité ni dégagement de chaleur. Mais à cette température *la symétrie du réseau se modifie brusquement*: le réseau quadratique se transforme en réseau cubique. La valeur de T_c peut donc en principe être exactement déterminée. Si à plus haute température le réseau reste cubique, on peut affirmer qu'à la température $T = T_c$ s'est réalisée une transformation de phase ne s'accompagnant ni de variation de densité ni de dégagement ou d'absorption de chaleur; c'est ce qu'on appelle une *transition de phase de second ordre*. Le changement de la symétrie du réseau peut donner lieu à un saut du coefficient de dilatation volumétrique du réseau, puisqu'un réseau cubique se dilate autrement que le réseau quadratique dont il est issu. La capacité calorifique du réseau peut également varier par saut. Cet exemple imaginé par L. D. Landau (1908-1968) illustre fort bien la nature physique des transitions de phase de second ordre. Notons que lors d'une transition de phase de premier ordre le réseau cristallin est soit détruit (fusion) soit changé par saut (transformations polymorphiques). Ces transformations s'accompagnent de variations de volume et d'effets thermiques.

§ 133. Indices de Miller et notation des directions

1. Pour déterminer les positions des atomes dans un réseau cristallin on utilise des systèmes de coordonnées rectilignes spéciaux

appelés *systèmes cristallographiques*. On prend pour origine des coordonnées un des nœuds du réseau et pour axes de coordonnées les arêtes du parallélépipède de Bravais. Pour les cristaux monocliniques et tricliniques le choix de la maille de Bravais n'est pas univoque. Dans le cas de cristaux de syngonie hexagonale on prend pour axes X et Y les côtés de la base du parallélépipède primitif faisant entre eux un angle de 120° et pour axe Z une arête orthogonale à cette base. Dans le cas de cristaux monocliniques on prend pour axe Z une arête orthogonale à la base du parallélépipède de Bravais. Dans le cas de cristaux cubiques, quadratiques et orthorhombiques les systèmes de coordonnées sont rectangulaires et dans les autres syngonies on utilise les systèmes de coordonnées obliques. Les longueurs des arêtes des parallélépipèdes de Bravais sont prises pour unités de longueur le long des axes de coordonnées, ce qui implique que les unités de longueur sont différentes pour les différents axes de coordonnées. Ainsi les coordonnées d'un atome se trouvant au centre de la maille de Bravais d'un cristal orthorhombique sont: $(^1/_2, {}^1/_2, {}^1/_2)$ et celles d'un atome se trouvant au centre de la face XY de cette même maille sont $(^1/_2, {}^1/_2, 0)$. Les coordonnées cristallographiques sont utilisées également pour caractériser les directions des plans réticulaires et celles des lignes des nœuds du réseau.

On appelle *plan réticulaire* tout plan comportant une infinité d'atomes du réseau. Ne sont d'importance pratique que les plans réticulaires de grande densité réticulaire. Les *faces naturelles d'un cristal* sont parmi les plans réticulaires de grande densité pour un réseau donné *). Les plans réticulaires jouent un grand rôle en radiocristallographie et en neutronographie. On appelle *rangée* toute droite sur laquelle on trouve une infinité d'atomes du réseau. Ce sont les rangées de plus grande densité d'atomes qui présentent le plus d'intérêt.

2. Caractérisons maintenant les directions des plans réticulaires des cristaux. Par définition tous les plans parallèles ont même direction. On peut donc toujours trouver un plan passant par un nœud donné du réseau. Il en résulte que sans restreindre la généralité on peut caractériser les directions des plans réticulaires par étude des réseaux simples. Dans ces réseaux les coordonnées de tous les nœuds s'expriment par des nombres entiers. Tout plan réticulaire se laisse décrire par une équation de la forme

$$\frac{x}{A}+\frac{y}{B}+\frac{z}{C}=1, \qquad (133.1)$$

*) Un cristal n'acquiert une forme naturellement régulière que si sa croissance s'effectue *librement*. Une distribution non uniforme de la température, de la concentration des solutés au sein de la solution où croît le cristal, la présence d'impuretés ou d'obstacles mécaniques, etc., entraînent une croissance plus rapide de certaines faces du cristal, et le cristal prend alors une forme irrégulière.

où A, B, C sont les longueurs des segments (en unités de longueurs définies plus haut) coupés sur les axes cristallographiques par le plan considéré. Ces longueurs s'expriment toujours par des *nombres rationnels* (positifs ou négatifs). Pour le démontrer considérons sur le plan (133.1) trois nœuds quelconques non colinéaires. En portant les coordonnées (nombres entiers) de ces nœuds dans (133.1) on obtient trois équations linéaires dont les inconnues sont $1/A$, $1/B$, $1/C$ et dont les coefficients sont des nombres entiers. Comme ces équations définissent univoquement ces inconnues comme des nombres rationnels, l'équation (133.1) peut être prise sous la forme

$$hx + ky + lz = D, \tag{133.2}$$

où les coefficients h, k, l sont des *nombres entiers*. On peut admettre qu'ils n'ont pas de facteur commun, car on pourrait toujours les diviser par ce facteur commun. Les nombres entiers h, k, l ainsi obtenus, qui définissent de façon univoque la direction d'un plan réticulaire sont appelés *indices de Miller* ou *indices* tout court. L'ensemble des indices de Miller d'un plan réticulaire est généralement placé entre parenthèses, par exemple (hkl). Si l'un des indices est négatif, on place le signe moins (—) au-dessus de l'indice ($\bar{1}$, $\bar{3}$, etc.).

Considérons à titre d'exemple un réseau cubique (fig. 169). La face hachurée du cube est définie par l'équation $y = 1$ ou $0x + 1y + 0z = 1$. Ses indices sont donc (010). Les indices des autres faces du cube sont : (100) et (001). Le plan diagonal OBC est défini par l'équation $x - y = 0$ et a donc pour indices $(1\bar{1}0)$. Les indices du plan ABC sont (111).

3. Nous avons mentionné plus haut que toute face naturelle d'un cristal est un plan réticulaire. Considérons deux faces naturelles quelconques d'un cristal d'indices (hkl) et $(h'k'l')$. Soient A, B, C et A', B', C' les longueurs des segments que ces faces interceptent sur les axes de coordonnées du réseau. D'après (133.2) ces longueurs sont inversement proportionnelles aux indices de Miller correspondants, i. e.

$$A:B:C = \frac{1}{h} : \frac{1}{k} : \frac{1}{l},$$

$$A':B':C' = \frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'}.$$

En divisant membre à membre on obtient

$$\frac{A'}{A} : \frac{B'}{B} : \frac{C'}{C} = \frac{h}{h'} : \frac{k}{k'} : \frac{l}{l'}. \tag{133.3}$$

Cette dernière relation doit être vérifiée quelles que soient les unités de longueur choisies pour mesurer les segments A et A', B et B', C et C', puisque les valeurs des rapports A'/A, B'/B, C'/C ne dépendent pas du choix des unités. On pourrait notamment mesurer toutes ces longueurs avec la même unité. En multipliant par le multiple commun des nombres h', k', l' le second membre de (133.3) sera ramené au rapport de trois nombres entiers. Ainsi les trois rapports des longueurs des segments qu'interceptent deux faces d'un cristal sur les axes d'un réseau cristallin sont entre eux dans un rapport de nombres entiers. C'est la *loi des troncatures simples.*

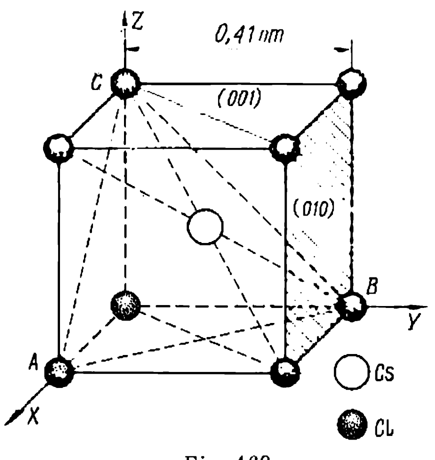


Fig. 169

4. Pour indexer la direction d'une rangée quelconque dans un réseau cristallin il suffit d'indiquer les différences de coordonnées de deux nœuds identiques et voisins de cette rangée. En général on place le premier nœud à l'origine des coordonnées (il suffit pour cela de faire passer par l'origine des coordonnées une droite parallèle à la rangée considérée). Les nombres entiers que l'on définit ainsi sont les *indices des directions*; on les place entre crochets. Par exemple les indices de la direction de la diagonale spatiale d'un cube sont [111] (fig. 169).

§ 134. Réseaux cristallins des éléments et des composés chimiques

1. D'après la nature des particules constituant le réseau cristallin et la nature des forces d'interaction s'exerçant entre ces particules on classe les cristaux en cristaux *ioniques*, *atomiques*, *métalliques* et *moléculaires*. Notons qu'il n'est pas toujours possible de tracer des frontières nettes entre ces différents types de cristaux, car certains occupent des positions intermédiaires.

Les réseaux cristallins des *cristaux ioniques* sont construits avec des ions de charges opposées; l'attraction coulombienne entre ces ions donne naissance à la *liaison « ionique »*. Dans un réseau ionique on ne peut définir aucun groupement isolé d'atomes liés les uns aux autres, i. e. des molécules. Tout le cristal constitue une sorte de molécule géante. NaCl, CsCl, $CaCl_2$ sont des représentants typiques de cristaux ioniques. Les réseaux cristallins de CsCl et NaCl sont repré-

sentés sur les figures 169 et 170. Ce sont des réseaux cubiques, centré dans le cas de CsCl et à faces centrées dans celui de NaCl. Les ions sodium et césium portent des charges positives et les ions chlore des charges négatives. Le réseau de CaF_2 est cubique à faces centrées dont la maille élémentaire comporte un ion calcium et deux ions fluor. Certains composés intermétalliques tels que AuZn, MgAg, CdAg, etc., forment des cristaux ioniques.

A l'interaction électrostatique des ions du cristal correspond une certaine énergie potentielle. A l'état d'équilibre l'énergie potentielle du cristal doit être minimale. L'énergie potentielle de l'interaction électrostatique d'ions de même signe est toujours positive. Si on remplace une partie de ces ions par des ions de signe opposé, l'énergie potentielle diminue. Il s'ensuit que *les faces du cristal ne peuvent être constituées de plans réticulaires ne contenant que des ions de même signe*. Par exemple, les plans (100) (010) et (001) des cristaux de CsCl sont constitués d'ions de même signe (fig. 169). Ces plans ne peuvent donc être des faces d'un cristal de CsCl. C'est pour cette raison que les cristaux de CsCl ne cristallisent jamais en forme de cubes. Dans le cas de NaCl ces mêmes plans sont constitués d'ions de signes opposés et ce composé forme des cristaux de forme cubique.

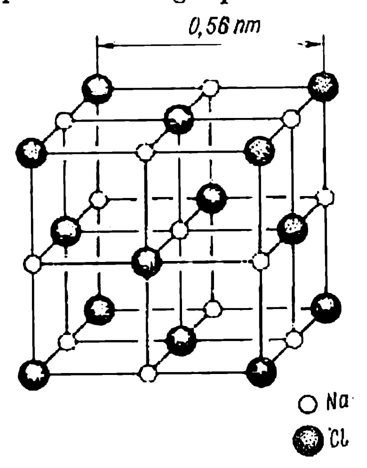


Fig. 170

Les *cristaux atomiques* sont formés d'atomes liés les uns aux autres par des *liaisons covalentes* ou *homopolaires*. C'est le même type de liaison que celui qui assure la formation de molécules à partir d'atomes identiques, par exemple H_2, O_2, etc. La liaison homopolaire résulte naturellement d'interactions électrostatiques entre les électrons et les noyaux atomiques. On ne peut cependant expliquer la formation des molécules par un raisonnement classique, i.e. en se fondant sur la mécanique de Newton. Une explication exhaustive de la liaison homopolaire comme de tous les autres phénomènes atomiques ne devint possible que depuis l'instauration de la théorie quantique.

Les réseaux des *cristaux métalliques* sont constitués par des ions chargés positivement entre lesquels se meuvent les électrons dits « libres ». Dans un métal ces électrons sont « collectivisés » et sont assimilés à un « gaz électronique ». Les métaux ne se rencontrent que rarement à l'état de cristaux uniques ou *monocristaux*. Le plus souvent ils existent à l'état de *polycristaux* qui sont des agrégats de très petits monocristaux de toutes les orientations. L'examen au microscope révèle facilement la structure polycristalline des métaux.

Les *cristaux moléculaires* sont composés de molécules liées les unes aux autres par les *forces de Van der Waals*, i. e. par les forces d'interaction de dipôles électriques moléculaires. Un exemple en est la naphtaline. Les gaz CO_2, O_2, N_2 solidifiés forment des cristaux moléculaires.

2. Dans certains corps solides coexistent plusieurs types de liaisons. C'est le cas du graphite (fig. 171). C'est le seul élément chimique

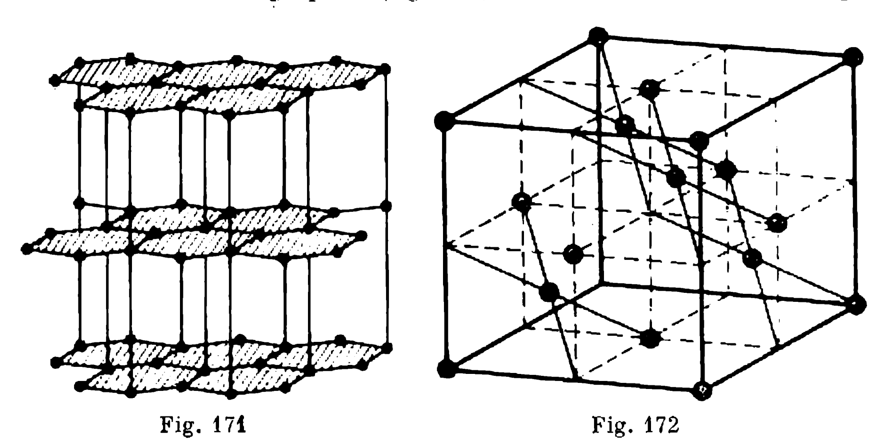


Fig. 171 Fig. 172

qui cristallise dans le système hexagonal. Le réseau du graphite est constitué d'une succession de couches planes parallèles dans lesquelles les atomes de carbone sont répartis aux sommets d'hexagones réguliers. La distance entre les couches voisines est 2,3 fois plus grande que la distance entre les atomes voisins d'une même couche. Les couches planes sont liées les unes aux autres par les forces de Van der Waals. Dans les couches chaque atome de carbone assure sa liaison homopolaire avec les atomes voisins à l'aide de trois électrons de valence. Le quatrième électron de valence est libre. Ces électrons libres sont « collectivisés » à l'intérieur de chaque couche. Ainsi on trouve dans le réseau de graphite trois types de liaisons : homopolaire et métallique dans chacune des couches et de Van der Waals entre les couches voisines. Ce sont ces particularités des liaisons qui déterminent la mollesse du graphite mise à profit dans les crayons. Si on soumet un cristal de graphite à une compression, les couches glissent les unes par rapport aux autres.

Le réseau cristallin du diamant, qui est la deuxième variété cristalline du carbone, est très différent de celui du graphite. Il est constitué par deux réseaux cubiques à faces centrées imbriqués l'un dans l'autre et déplacés l'un par rapport à l'autre d'une distance égale au quart de la longueur de la diagonale du cube (ce déplacement est orienté suivant [111]). Comme les nœuds des deux réseaux sont occupés par des atomes de carbone (fig. 172), chaque atome de carbone

se trouve entouré de quatre autres atomes de carbone équidistants du premier et occupant les sommets d'un tétraèdre régulier. A la différence du graphite le réseau du diamant ne comporte aucune couche plane et on ne peut faire glisser une partie du cristal par rapport à l'ensemble. Le diamant est plus résistant et plus dur que le graphite.

3. On connaît 20 éléments chimiques environ qui cristallisent en formant des réseaux cubiques à faces centrées (Ag, Au, Cu, Al, etc.). 15 éléments environ (Li, Na, K, etc.) forment des cristaux à réseaux cubiques centrés. Mais on ne connaît aucun élément cristallisant avec un réseau cubique simple.

Quelle est donc la raison de ce que les éléments chimiques forment des réseaux cubiques centrés et à faces centrées et répugnent à cristalliser avec un réseau cubique simple? Pour répondre à cette question il faut tenir compte du minimum d'énergie potentielle assurant la stabilité de l'édifice cristallin. Considérons le modèle de billes parfaitement rigides entre lesquelles s'exerce une force d'attraction. L'énergie potentielle sera minimale lorsque l'empilement des billes sera aussi compact que possible. La condition nécessaire (mais non suffisante) est que les billes soient en contact les unes avec les autres. Voyons quel est le réseau cubique où l'empilement des billes est le plus compact. Nous supposerons que toutes les billes sont identiques. Dans le réseau cubique simple les centres de toutes les billes se trouvent aux sommets du cube. Chaque maille élémentaire ne comporte qu'une seule bille. Comme les billes se touchent, le paramètre de réseau a est égal au diamètre d d'une bille. Le volume de la bille est $V_1 = \pi a^3/6 = 0{,}52a^3$. Empilons maintenant les billes de façon qu'une bille se trouve au centre de chaque cube. Les points de contact des billes se trouvent maintenant sur la diagonale du cube dont la longueur est égale à $2d$. Cette même longueur vaut $a\sqrt{3}$, de sorte que $2d = a\sqrt{3}$. Chaque maille élémentaire comporte deux billes dont le volume total est égal à $V_2 = \pi d^3/3 = \pi\sqrt{3}a^3/8 = 0{,}68a^3$. Empilons les billes de façon qu'on trouve les centres des billes aux centres de toutes les faces du cube. La maille élémentaire contient alors quatre billes dont le volume total est $V_4 = \sqrt{2}\pi a^3/6 = 0{,}74a^3$. Nous voyons que dans le premier cas les billes occupent 52 % du volume du réseau, dans le second cas elles en occupent 68 % et dans le troisième cas 74 %. On en conclut que l'empilement le plus dense correspond au réseau à faces centrées.

4. D'une façon générale de toutes les structures envisageables, c'est le réseau cubique à faces centrées qui possède l'empilement le plus dense de billes. On le démontre en procédant de la façon suivante. Disposons d'abord une couche de billes sur une surface plane, comme indiqué sur la figure 173. Il est clair que dans ce plan l'empilement obtenu est le plus dense. Pour faciliter les raisonnements ultérieurs, commençons par projeter les centres des billes sur le plan

sur lequel elles reposent. Désignons ces projections par des cercles blancs (fig. 174). En projetant sur le même plan les centres des interstice entre les billes, on obtient deux systèmes de points indiqués sur la figure 174 par des points noirs et par des croix. Convenons de désigner par couche A toute couche d'empilement maximal si les centres de ses billes se trouvent au-dessus des cercles blancs, par couche B les empilements denses des billes dont les centres se trouvent au-dessus des cercles noirs et par couche C les couches dont les billes surplombent les croix. Avec ces notations il est facile d'expliquer comment s'obtient l'empilement le plus dense. Plaçons par-dessus la première couche (A) une deuxième couche aussi dense dont les billes reposent dans les interstices de la première couche. On peut le

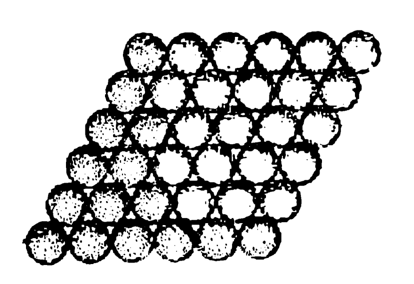


Fig. 173

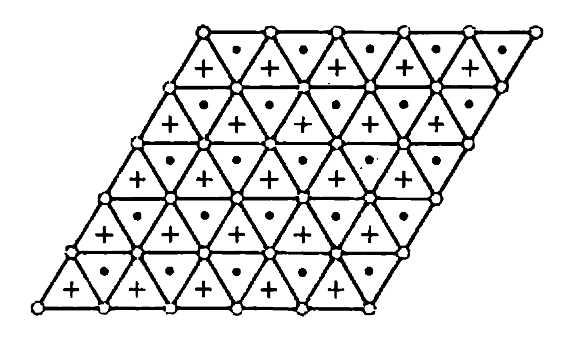


Fig. 174

faire de deux façons différentes : la deuxième couche peut être soit une couche B, soit une couche C. Plaçons une troisième couche d'empilement dense au-dessus de la deuxième ; cette troisième couche peut également être du type B, soit du type C, etc. Il est clair qu'on obtient ainsi une structure d'empilement dense que l'on dénote par $ABCBAC$ . . ., formule où deux couches de même symbole ne peuvent se suivre. De toute la multitude des combinaisons possibles, on ne considère en cristallographie que deux empilements seulement : 1) $ABCABC$ . . . (*structure cubique à faces centrées*) (fig. 175, *a*) et 2) $ABABAB$ . . . (*structure hexagonale dense*) (fig. 175, *b*).

Calculons quelle partie de l'espace revient aux billes dans la première de ces structures. En supposant les billes identiques, cons-

truisons toutes les couches sous forme des losanges que l'on empile de façon à obtenir un rhomboèdre d'angle égal à 60°. Si n est le nombre de billes le long d'une arête du rhomboèdre, ce dernier renferme $N = n^3$ billes dont le volume total est $v = \pi d^3 n^3/6 = \pi l^3/6$. l étant

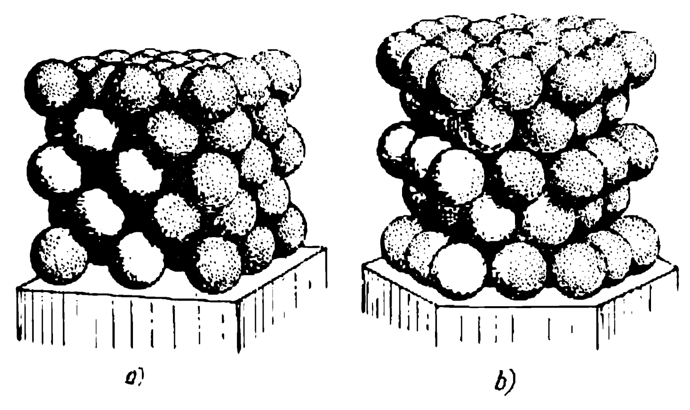


Fig. 175

la longueur de l'arête du rhomboèdre. Le volume du rhomboèdre est $V = l^3/\sqrt{2}$. Ainsi $v = \pi V/(3\sqrt{2}) = 0{,}74V$; les billes occupent donc 74 % du volume du rhomboèdre. Le résultat est correct puisque le procédé d'empilement utilisé conduit à un réseau cubique à faces centrées.

§ 135. Défauts dans les cristaux

1. Dans les réseaux cristallins réels on observe des écarts à la répartition idéale des atomes dans les réseaux, que nous avons ignorés jusqu'ici. Tous ces écarts sont appelés *défauts du réseau cristallin.* On les subdivise en *défauts macroscopiques* et *microscopiques.* Parmi les défauts macroscopiques on trouve les *pores*, les *fissures*, les *inclusions macroscopiques de substances étrangères*, etc. Les défauts microscopiques les plus simples sont les défauts dits *ponctuels.* Ce sont: 1) manque d'atome dans un nœud du réseau (ce sont les *lacunes*, fig. 176, *a*); 2) remplacement d'un atome du réseau par un atome « étranger » (fig. 176, *b*); 3) insertion d'un atome de même espèce ou d'espèce différente entre les nœuds du réseau (*atomes interstitiels*, fig. 176, *c*). Les lacunes et les atomes interstitiels peuvent apparaître dans un réseau cristallin à la suite d'une fluctuation thermique ; aussi les appelle-t-on *défauts en équilibre thermodynamique* avec le réseau. Ces fluctuations sont aussi inévitables que le mouvement brownien ou toute autre fluctuation. Lorsqu'on élève la température d'un cristal les concentrations des lacunes et d'atomes interstitiels croissent suivant une loi exponentielle.

L'énergie des défauts ponctuels est beaucoup plus grande que celle des vibrations thermiques du réseau. Par exemple dans un cristal de cuivre l'énergie d'une lacune $E_l \approx 1$ eV, celle d'un atome en position interstitielle $E_i \approx 3$ eV tandis que l'énergie des vibrations thermiques kT n'est que de 0,12 eV même à proximité de la température de fusion (1084,5 °C). Par suite la concentration d'équi-

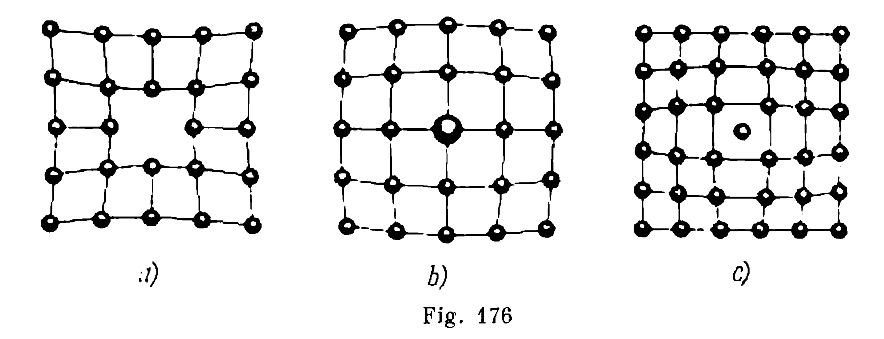


Fig. 176

libre des défauts ponctuels est généralement petite. Ainsi dans le cuivre à proximité de son point de fusion les concentrations d'équilibre des lacunes et des atomes interstitiels évaluées à l'aide de la formule de Boltzmann sont respectivement égales à

$$c_l \approx \exp\left(-\frac{E_l}{kT}\right) \sim 10^{-4}, \quad c_i \approx \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \sim 10^{-11}.$$

Dans les cristaux ayant subi une trempe, une irradiation par neutrons, etc., la concentration des défauts ponctuels est notablement plus grande que la concentration d'équilibre. Cette « solution sursaturée » de lacunes ou d'atomes interstitiels peut « précipiter » avec formation de dislocations.

2. Les *dislocations* sont des *défauts linéaires* propres aux réseaux cristallins et dont la présence perturbe la succession régulière des plans atomiques. A la différence des défauts ponctuels perturbant l'*ordre à courte distance*, les dislocations perturbent l'*ordre à grande distance* et déforment l'édifice cristallin tout entier. C'est pour cela que les dislocations exercent une grande influence sur les propriétés mécaniques des corps solides.

On distingue deux types principaux de dislocations : les *dislocations-coin* et les *dislocations-vis*. La première illustrée par la figure 177 consiste en l'existence d'un demi-plan réticulaire inséré entre deux plans atomiques. La droite marquant l'arrêt des demi-plans et perpendiculaire au plan de la figure (où elle est indiquée par le symbole $\perp$) constitue la ligne de dislocation. Le deuxième plan atomique excédentaire se trouve au-dessus de la ligne de dislocation. Une

dislocation-coin qui apparaît à la suite d'un défaut de croissance du cristal peut s'étendre à des dizaines et à des centaines de distances interatomiques.

On peut se représenter une dislocation-vis en imaginant qu'on coupe partiellement plusieurs plans réticulaires parallèles successifs suivant une demi-droite et qu'on déplace ensuite les parties entamées à l'encontre l'une de l'autre d'une distance égale à la période de réseau et parallèlement au bord du plan de coupe. L'alignement des

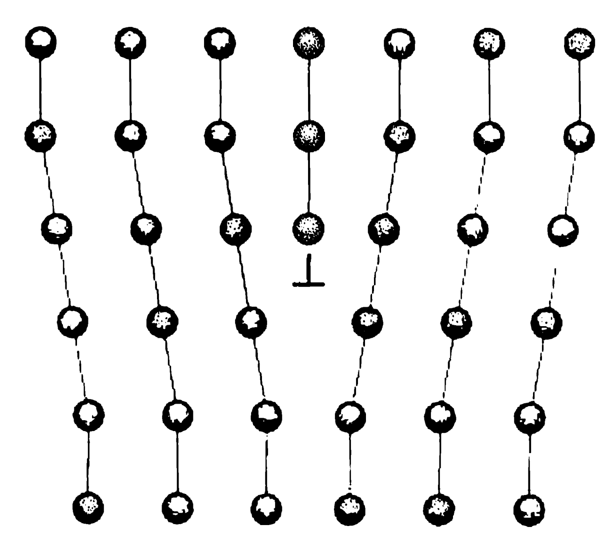


Fig. 177

points où s'arrête la coupe dans chaque plan constitue la *ligne de dislocation-vis* (représentée en pointillé sur la figure 178). En présence d'une dislocation-vis les plans réticulaires du réseau se transforment en des *surfaces hélicoïdales.*

Pour caractériser les types de dislocations on utilise la *méthode de Burgers.* On appelle *contour de Burgers* le contour formé par les vecteurs de translation fondamentaux du réseau orientés de façon que dans un cristal parfait ce contour soit fermé. Dans un cristal imparfait le contour de Burgers entourant une ligne de dislocation ne saurait être fermé. Le vecteur qu'il faut ajouter pour relier le point initial du contour avec le point final est le *vecteur de Burgers.* La figure 178 montre la construction du vecteur de Burgers $\overrightarrow{EF}$ pour une dislocation-vis. *Dans le cas d'une dislocation-coin le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation et dans celui d'une dislocation-vis il lui est parallèle.*

On arrive à observer les dislocations et leurs mouvements au microscope électronique. Une autre méthode d'observation fait appel à une attaque chimique. Là où les dislocations affleurent la surface du cristal sa dissolution est plus rapide. Ainsi apparaissent des puits d'attaque qui révèlent les dislocations.

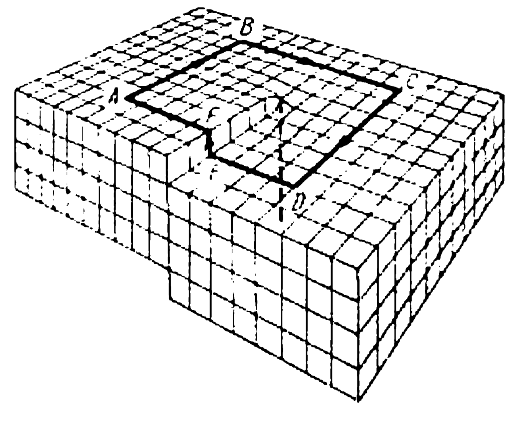


Fig. 178

On caractérise le nombre de dislocations présentes dans un cristal en mesurant leur densité. La *densité de dislocation* est le nombre de lignes de dislocation interceptant l'unité de surface du cristal. Dans de bons cristaux la densité de dislocations est comprise entre 10^2 et 10^3 cm^{-2} et dans les cristaux écrouis elle peut atteindre 10^{11} à 10^{12} cm^{-2}.

3. Les défauts du réseau cristallin exercent une grande influence sur les propriétés physiques des cristaux (mécaniques, magnétiques, électriques, etc.). Considérons, par exemple, la déformation d'un cristal soumis à des contraintes tangentielles. Supposons d'abord que le cristal est *parfait*, dénué de tout défaut et que la contrainte tangentielle τ est appliquée parallèlement à l'un de ses plans réticulaires (fig. 179). Sous l'action de la contrainte appliquée la couche atomique CD se déplace d'une distance x par rapport à la couche AB. L'énergie potentielle $U(x)$ du réseau est une fonction périodique du déplacement x de période a égale au paramètre du réseau suivant la direction du déplacement. Elle est minimale pour $x = 0, a, 2a, \ldots$ et maximale pour $x = a/2, 3a/2, 5a/2, \ldots$ Les minimums de $U(x)$ définissent des *positions d'équilibre stables* et les maximums les *positions d'équilibre instables*. En supposant que la courbe $U = U(x)$ ne présente aucun autre minimum ou maximum et que $x < a/2$, après suppression de la contrainte le réseau revient dans sa position d'équilibre initiale, ce qui correspond à une déformation *élastique*.

Mais si x dépasse le maximum $x = a/2$, le réseau passera spontanément dans la plus proche position d'équilibre stable $x = a$. Si la contrainte τ dure les points du réseau passeront de proche en proche dans les positions d'équilibre stables $x = 2a$, $x = 3a$, etc. La déformation est donc *plastique.* Ainsi le maximum de déplacement pour lequel

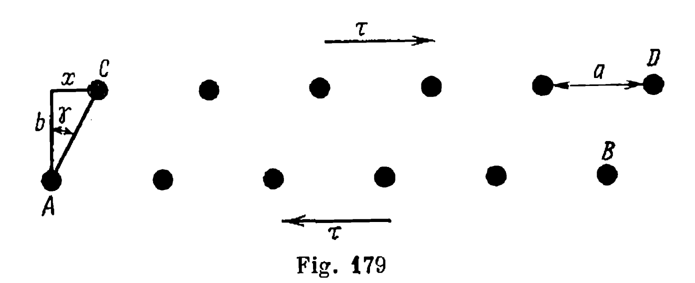


Fig. 179

la déformation est encore élastique est $x = a/2$. La contrainte correspondante est la *limite d'élasticité* ou la *limite de fluage* du cristal. Pour évaluer la limite d'élasticité τ_e Frenkel supposa que la fonction périodique $U(x)$ est sinusoïdale:

$$U(x) = U_0\left(1 - \cos\frac{2\pi x}{a}\right).$$

Si on pose que l'aire de la face AB est égale à l'unité, la contrainte appliquée sera

$$\tau = \frac{dU}{dx} = \frac{2\pi U_0}{a}\sin\frac{2\pi x}{a}.$$

Le maximum $2\pi U_0/a$ représente alors la limite d'élasticité τ_e. Ainsi

$$\tau = \tau_e \sin\frac{2\pi x}{a}.$$

Pour x petit $\tau = \frac{2\pi\tau_e}{a}x$ et d'autre part $\tau = G\gamma$ où G est le module et γ l'angle de cisaillement. Comme $\gamma = x/b$, b étant la distance interréticulaire, on tire de ces deux expressions

$$\tau_e = \frac{G}{2\pi}\frac{a}{b}. \qquad (135.1)$$

Dans le cas particulier des cristaux cubiques ($a = b$)

$$\tau_e = \frac{G}{2\pi}. \qquad (135.2)$$

En portant dans cette formule les valeurs expérimentales des modules de cisaillement on trouve que la limite d'élasticité des matériaux les plus utilisés (métaux et autres) est comprise entre 1000 et 10 000 N/mm². Ces valeurs sont environ de deux ordres plus grandes que les valeurs observées. Ce désaccord entre théorie et expérience

tient à ce que la théorie ne tient pas compte des défauts toujours présents dans les matériaux réels. Comme le mode d'action des défauts est différent suivant leur nature, nous nous contenterons d'un exemple très simplifié. Considérons un défaut idéalisé rappelant la dislocation-coin. Supposons que le cristal comporte un plan réticulaire renfermant plus d'atomes que les plans parallèles adjacents (fig. 180). Supposons que n atomes d'un plan se répartissent sur la même longueur que $n + 1$ atomes du plan voisin (disposition rappelant un

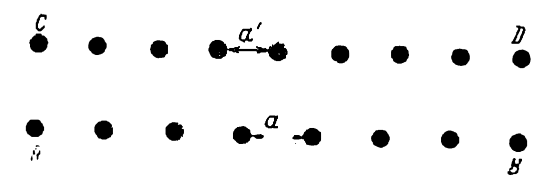


Fig. 180

vernier). Utilisons le calcul de Frenkel mais en remplaçant la période a par une période plus grande $na = (n + 1)\, a'$; la limite d'élasticité s'en trouve diminuée de n fois.

4. Une situation analogue se retrouve dans l'évaluation de la *limite de rupture* des cristaux. Les évaluations théoriques conduisent à des valeurs qui se situent dans l'intervalle de 1 000 à 10 000 N/mm². L'expérience donne des valeurs 100 à 1000 fois plus petites. Ce désaccord tient aussi à ce qu'en théorie on néglige les défauts des cristaux réels. La résistance mécanique des cristaux est particulièrement affectée par les *fissures microscopiques se trouvant à leur surface et dans leur masse.* A proximité des fissures la répartition des contraintes *cesse d'être uniforme.* Les contraintes sont maximales près des bords des fissures et y sont beaucoup plus grandes que la valeur moyenne de la contrainte appliquée au cristal. Dès que ces contraintes maximales atteignent la valeur théorique de la résistance, les fissures s'élargissent et conduisent à la *rupture du cristal.* A. F. Ioffé (1880-1960) démontra par des expériences directes que par immersion des cristaux de NaCl dans l'eau, on faisait passer sa résistance à la rupture de 5 N/mm² à 1600 N/mm² — valeur proche de la résistance théorique. Il expliqua ce résultat en supposant qu'il se produisait dans l'eau une dissolution de la couche superficielle du cristal qui éliminait les microfissures et d'autres défauts.

On connaît d'autres causes d'une diminution de la résistance à la rupture des cristaux. Ainsi P. A. Rebinder (1898-1972) montra que la résistance mécanique des matériaux dépend de la présence à leur surface de *substances tensio-actives* qui diminuent l'énergie superficielle des cristaux. On pourrait supposer que les particules des substances adsorbées à la surface en pénétrant dans les microfissures les creusent, ce qui provoque une diminution de la résistance mécani-

que. L'air contient toujours de l'humidité et les substances les plus diverses qui sont adsorbées par la surface des corps solides. Chaque fois que l'on évacue l'air et ses impuretés il se produit une désorption et la résistance à la rupture du corps augmente.

L'influence exercée par les défauts sur la résistance mécanique des matériaux se manifeste nettement lorsqu'on considère le *facteur dimensionnel*; on entend par ce terme la dépendance de la résistance à la rupture moyenne d'une éprouvette d'un matériau donné avec ses dimensions. Pour des éprouvettes de dimensions usuelles (plusieurs centimètres et plus), cette dépendance ne se manifeste pratiquement pas. Mais elle devient évidente dès qu'on étudie des fils fins. Aussi la résistance à la rupture de fils de verre de diamètres de 22, 16, 12,5, 8 et 2,5 μm est égale respectivement à 220, 1000, 1400, 2000 et 5500 N/mm^2. Ainsi lorsque le diamètre d'un fil de verre passe de 22 à 2,5 μm la résistance à la rupture augmente de 25 fois environ. Cela tient à ce que la probabilité de trouver un « défaut dangereux » (par exemple une fissure) conduisant à la rupture de l'éprouvette diminue avec le diamètre du fil.

La résistance mécanique des matériaux augmente si on prévient la formation de fissures ou si on prend des mesures pour s'opposer à leur propagation à l'intérieur des corps. On arrive à obtenir des matériaux hautement résistants en utilisant deux procédés opposés. Le premier procédé consiste à fabriquer des cristaux dénués de défauts (cristaux filiformes-whiskers) et donc dénués de contraintes internes qui sont à l'origine des fissures. L'autre procédé consiste au contraire à déformer aussi fort que possible la structure régulière du cristal afin de bloquer la propagation de la fissuration et des déformations plastiques. En pratique la fabrication de matériaux ultra-résistants ne fait appel qu'au second de ces procédés (*alliage* des matériaux, *écrouissage*, *trempe*, etc.).

INDEX DES NOMS

INDEX DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre III. DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Chapitre IV. LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE

Chapitre V. ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE CINÉTIQUE

Chapitre VI. LES DISTRIBUTIONS STATISTIQUES

Chapitre VII. EFFETS DE TRANSPORT DANS LES GAZ

Chapitre VIII. LES GAZ RÉELS

Chapitre IX. LA TENSION SUPERFICIELLE

Chapitre X. ÉQUILIBRE ET TRANSFORMATIONS DE PHASE

Chapitre XI. LES SOLUTIONS

Chapitre XII. SYMÉTRIE ET STRUCTURE DES CRISTAUX